This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Google

Jest to cyfrowa wersja książki, która przez pokolenia przechowywana byla na bibliotecznych pólkach, zanim zostala troskliwie zeskanowana przez Google w ramach projektu światowej biblioteki sieciowej.

Prawa autorskie do niej zdążyly już wygasnąć i książka stala się częścią powszechnego dziedzictwa. Książka należąca do powszechnego dziedzictwa to książka nigdy nie objęta prawami autorskimi lub do której prawa te wygasly. Zaliczenie książki do powszechnego dziedzictwa zależy od kraju. Książki należące do powszechnego dziedzictwa to nasze wrota do przeszlości. Stanowią nieoceniony dorobek historyczny i kulturowy oraz źródlo cennej wiedzy.

Uwagi, notatki i inne zapisy na marginesach, obecne w oryginalnym wolumenie, znajdują się również w tym pliku – przypominając dlugą podróż tej książki od wydawcy do biblioteki, a wreszcie do Ciebie.

Zasady użytkowania

Google szczyci się wspólpracą z bibliotekami w ramach projektu digitalizacji materialów będących powszechnym dziedzictwem oraz ich upubliczniania. Książki będące takim dziedzictwem stanowią wlasność publiczną, a my po prostu staramy się je zachować dla przyszlych pokoleń. Niemniej jednak, prace takie są kosztowne. W związku z tym, aby nadal móc dostarczać te materialy, podjęliśmy środki, takie jak np. ograniczenia techniczne zapobiegające automatyzacji zapytań po to, aby zapobiegać nadużyciom ze strony podmiotów komercyjnych.

Prosimy również o:

- Wykorzystywanie tych plików jedynie w celach niekomercyjnych
  Google Book Search to usluga przeznaczona dla osób prywatnych, prosimy o korzystanie z tych plików jedynie w niekomercyjnych celach prywatnych.
- Nieautomatyzowanie zapytań
  Prosimy o niewysylanie zautomatyzowanych zapytań jakiegokolwiek rodzaju do systemu Google. W przypadku prowadzenia badań nad tlumaczeniami maszynowymi, optycznym rozpoznawaniem znaków lub innymi dziedzinami, w których przydatny jest dostęp do dużych ilości tekstu, prosimy o kontakt z nami. Zachęcamy do korzystania z materialów będących powszechnym dziedzictwem do takich celów. Możemy być w tym pomocni.
- Zachowywanie przypisań
  Źnak wodny"Google w każdym pliku jest niezbędny do informowania o tym projekcie i ulatwiania znajdowania dodatkowych materialów za pośrednictwem Google Book Search. Prosimy go nie usuwać.
- Przestrzeganie prawa
  W każdym przypadku użytkownik ponosi odpowiedzialność za zgodność swoich działań z prawem. Nie wolno przyjmować, że skoro dana książka zostala uznana za część powszechnego dziedzictwa w Stanach Zjednoczonych, to dzielo to jest w ten sam sposób traktowane w innych krajach. Ochrona praw autorskich do danej książki zależy od przepisów poszczególnych krajów, a my nie możemy ręczyć, czy dany sposób użytkowania którejkolwiek książki jest dozwolony. Prosimy nie przyjmować, że dostępność jakiejkolwiek książki w Google Book Search oznacza, że można jej używać w dowolny sposób, w każdym miejscu świata. Kary za naruszenie praw autorskich mogą być bardzo dotkliwe.

Informacje o usłudze Google Book Search

Misją Google jest uporządkowanie światowych zasobów informacji, aby staly się powszechnie dostępne i użyteczne. Google Book Search ulatwia czytelnikom znajdowanie książek z calego świata, a autorom i wydawcom dotarcie do nowych czytelników. Caly tekst tej książki można przeszukiwać w internecie pod adresem `http://books.google.com/`

KSG 972

Tom 1. A. 1901.

ROZPRAWY

WYDZIAŁU

MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZEGO

AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI

SERYA III. TOM 1. DZIAŁ A.
(OGÓLNEGO ZBIORU TOM 41. DZIAŁ A).

(Z 1 MAPĄ, 2-MA TABLICAMI I 4-MA RYCINAMI W TEKŚCIE)

NAUKI MATEMATYCZNO-FIZYCZNE

W KRAKOWIE,
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1901

KSG 972

HARVARD COLLEGE
48X 112
LIBRARY

Kraków, 1901. — Drukarnia Uniw. Jagiell. pod zarządem J. Filipowskiego.

TREŚĆ.

	Strona
St. Tołłoczko: Studya doświadczalne nad kryoskopijnemi własnościami nieorganicznych rozczynników	1 – 39
L. Bruner: Studya dynamiczne nad bromowaniem ciał aromatycznych	40— 95
M. P. Rudzki: O wieku ziemi	96—133
L. A. Birkenmajer: Marco Beneventano, Kopernik, Wapowski, a najstarsza karta geograficzna Polski (2 ryciny i jedna karta geograficzna)	134—222
Wł. Natanson: O prawach tarcia wewnętrznego	223—240
S. Zaremba: O tak zwanych funkcyach zasadniczych w teoryi równań fizyki matematycznej	241—275
S. Kępiński: O całkach rozwiązań równań różniczkowych, z sobą sprzężonych, rzędu 2-go, posiadających trzy punkty osobliwe (ciąg dalszy)	276—288
J. Siemiradzki: O wieku wapieni skalistych w paśmie krakowsko-wieluńskiem	289 – 296
L. Marchlewski i J. Sosnowski: Synteza nowego układu czteropierścieniowego. Kumarofenazyn i pochodne	297—305
Wł. Natanson: O podwójnem załamaniu światła w cieczach odkształcanych	306—316
M. Nencki i J. Zaleski: O produktach odtlenienia heminy zapomocą jodowodoru i jodku fosforu oraz o budowie heminy i jej pochodnych	317—332
L. Marchlewski i M. Nencki: Przemiana filocyaniny w hemopyrrol i urobilinę	333—336
L. Marchlewski i J. Sosnowski: O kumarofenazynach. Część druga	337—344
J. Sosnowski: Badania nad oporem nerwów. I. Mierzenie oporu metodą elektrometryczną. (1 rycina)	345—349
S. Zaremba: O teoryi równania Laplacea i o metodach Neumanna i Robina	350—405
K. Szulc: Grady w Galicyi (z mapą Galicyi i tablicą graficzną)	406—424
S. Niementowski: O pochodnych bifenylu	425—446
Wł. Natanson: O prawach zjawisk dyfuzyjnych	447—461
E. Bandrowski i A. Prokopeczko: O działaniu chlorowodoru na dwufenyloparazofenylen	462—472
K. Olszewski: Oznaczenie temperatury inwersyi zjawiska Joule'a i Kelvina w wodorze (1 rycina)	473—478
L. Bruner: O dyssocyacyi wodzianu i alkoholanu chloralu w roztworach	479—489
S. Zaremba: Przyczynek do teoryi pewnego równania fizyki matematycznej	490—504
J. Rajewski: O funkcyach hypergeometrycznych i ich przekształceniach	505—552

Studya doświadczalne nad kryoskopijnemi własnościami nieorganicznych rozczynników.

Przez

Stanisława Tołłoczkę.

Z dwiema rycinami w tekście.

Wniesiono na posiedzenie Wydziału d. 7. stycznia 1901 r.; ref. czł. Witkowski.

Wstęp: Punkt wyjścia, przegląd literatury, metoda badań. Rozpuszczalność w $SbBr_3$, $AsBr_3$ i w $SnBr_4$. Opis aparatu i wykonania pomiarów. Pomiary z $SbCl_3$, wyniki. Pomiary z $AsBr_3$, wyniki. Pomiary z $SnBr_4$, wyniki. Oznaczenie ciepła topnienia $SbCl_3$ i $SbBr_3$. Ogólne zestawienie otrzymanych rezultatów. Wnioski.

Skoro przez szereg licznych prac teoretycznych i doświadczalnych stwierdzono należycie prawa, rządzące zachowaniem się ciał w roztworach, na podstawie osmotycznej teoryi van't Hoffa i elektrolitycznej Arrheniusa (1887), zwrócono się w ostatnich czasach także do wyjaśnienia związku, jaki zachodzi pomiędzy stałemi liczbowemi powyższych praw a fizyczno-chemicznemi własnościami rozczynnika, a choć na polu tem osiągnięto dotychczas bardzo nieznaczny sukces, sprawa sama ze względu na swą wielostronność budzi powszechne zainteresowanie ogółu chemików, ma bowiem doniosłość nie tylko teoretyczną, lecz niemniej i praktyczną. Jakościowe stwierdzenie istnienia powyższej zależności znajdujemy w ogromnej liczbie faktów, ujawniających wpływ rozczynnika zarówno na stan i zachowanie się ciał roztworzonych, jako też na kierunek i rodzaj przemian, jakim te ciała mogą ulegać przez wzajemne na siebie oddziaływanie. Zestawiając np. liczebne wartości drobinowych obniżeń

punktów krzepnięcia rozlicznych rozczynników, znajdujemy różnice sięgające nieraz paruset stopni (woda: 18·5. bromek cynowy 305), a porównywając stałe szybkości tej samej reakcyi w różnych środowiskach, spostrzegamy nie mniej wybitne różnice. Według Mienszutkina [1]) n. p. szybkość reakcyi pomiędzy ortotoluidyną a bromkiem propilu w rozczynie alkoholu metylowego wyraża się współczynnikiem liczbowym 16944, podczas gdy ten sam współczynnik benzolowego roztworu wynosi zaledwie 54, a ksylolu 51 itd.

Do tejże kategoryi faktów należy również zaliczyć jonizacyjną zdolność rozczynnika, którą, jak wiadomo, obdarzone są różne rozczynniki w bardzo różnym stopniu, a pomiędzy którymi woda ze swą dyelektryczną stałą 80 zajmuje przodujące stanowisko. Tę właśnie cechę poddano w ostatnich paru latach wielostronnym badaniom doświadczalnym, na podstawie mniej więcej hypotetycznych założeń, opartych na pewnej ilości uprzednio znanych i w przybliżeniu stwierdzających je spostrzeżeń. Pierwszym, który podjął tę kwestyę, był Nernst. W rozprawie pod tytułem [2]): „Dielektricitätskonstante und chemisches Gleichgewicht“ (1894) podaje on równanie, wykazujące związek pomiędzy stopniem dysocyacyi a wielkością dyelektrycznej stałej rozczynnika, i wykazuje na podstawie dawniej już znanego, a także w tym celu przez siebie zdobytego materyału faktycznego, że istotnie zdolność jonizacyjna rozczynnika — ceteris paribus — jest tem większa, im większą jest jego stała dyelektryczna; zaznacza jednak przytem wyraźnie, że bez wątpienia muszą współdziałać tu i inne miarodajne czynniki [3]).

Dalsze badania tej kwestyi skierowane były przedewszystkiem do pozyskania bogatszego materyału doświadczalnego. Poczęto więc badać przewodnictwo w różnorodnych ośrodkach, początkowo przeważnie organicznych, a następnie i nieorganicznych. Do ważniejszych pod tym względem prac należą badania Zanninovich-Tessarin'a [4]) nad kwasem mrówkowym, Franklina i Kraus'a [5]) nad ciekłym amoniakiem, Dutoit i Astona i Dutoit i Friedrick'a [6]) nad prze-

[1]) Menschutkin: „Zur Frage des Einflusses indifferenter Lösungsmittel auf die Reactionsgeschwindigkeit“. Zeit. f. ph. Ch. 34, 157 (1900).

[2]) Zeit. f. ph. Ch. 13, 531—536.

[3]) Nernst: Th. Chemie III Aufl. 365.

[4]) Zeit. f. ph. Ch. 21, 35 (1896).

[5]) Amer. Chem. Jour. 20, 820—836 (1896), Cent. Blatt 1899, I, 331.

[6]) Comp. rend. 125, 240 (1997) i Bull. de soc. chem. Paris (3) 19, 821.

wodnictwem w roztworach nitrylowych i ketonowych, L. Kahlenberga i A. Lincolna [1]) w licznych rozczynnikach organicznych, jako to: alkoholach, estrach, aldehydach, ketonach, nitrylach, nitrozwiązkach i organicznych zasadach, wreszcie ostatnio prace Waldena [2]) nad przewodnictwem w ośrodkach nieorganicznych, a mianowicie w ciekły mSO_2 i w ciekłych halogenowych i halogenotlenowych związkach azotowców. W miarę pojawiania się wymienionych prac głównejszych i wielu innych drobniejszych [3]) przekonano się przedewszystkiem, że zdolność tworzenia roztworów elektrolitycznych jest bardziej ogólną cechą rozczynników, niż to początkowo przypuszczano i że rzeczywiście zgodnie z wnioskiem Nerusta zdolność ta występuje równorzędnie ze zdolnoscią dyelektrycznego w nich przewodnictwa, chociaż pozorne odstępstwa dają się niekiedy obserwować [4]); zauważono przytem, że rozczynniki o wybitnej dysocyacyjnej sile posiadają skłonność do polimeryzacyi w stanie ciekłym (Nernst). Tę ostatnią cechę starał się następnie podnieść do ogólniejszej zasady Dutoit i Aston (l. c.), twierdząc, że sprawność jonizacyjna rozczynnika stoi w prostym stosunku do stopnia jego polimeryzacyi, a w odwrotnym do jego lepkości, a więc znika, skoro rozczynnik nie jest spolimeryzowany. Twierdzenie to okazało się jednak wprost mylne, co doświadczalnie udowodnił najpierw H. Euler w kilku przypadkach [5]), a następnie potwierdził Lincoln na podstawie bardzo obfitego, zebranego przez siebie w tym celu materyału (l. c.). Zbadał on cały szereg różnorodnych związków organicznych, o rozwiniętej w bardzo wysokim stopniu zdolności jonizacyjnej, odpowiednio do ich stosunkowo wysokiej wartości stałej

[1]) Journ. of Phys. Chem. 3, 12—35 (1898) i 3, 461 (1899).

[2]) Zeit. f. anor. Chem. 25, 209—227 (1900).

[3]) A mianowicie: Carrary z alkoholem metylowym i acetonem Zeit f. ph. Chem. 19, 699 (1896), Gaz. chim. 27 (I) 207 (1897, Zielińskiego i Krapiwina Zeit. f. ph. Chem. 21, 35 (1896) z alkoholem metylowym, Łaszczyńskiego z acetonem Zeit. f. Elektrochem. 2, 55, 214 (1895).

[4]) Tak np. Zanninovich-Tessarin (l. c.) stwierdza dla kwasu mrówkowego, jako rozczynnika o stałej dyelektrycznej D. E. = 62, brak dysocyacyi kwasów HCl, CBr_3COOH, które w wodzie są doskonałymi elektrolitami.

[5]) H. Euler: Ueber den Zusammenhang zwischen der dissociirenden Kraft, der Dielektricitätskonstante und der molecularen Beschaffenheit von Flüssigkeiten. Zeit f. ph. Chem. 28, 619 (1899).

dyelektrycznej, a mimo to nie wykazujących zgoła asocyacyi, względnie wykazujących tę cechę w nadzwyczaj małym stopniu [1]).

Zanim jednak badania Lincolna przeprowadzone zostały, Brühl, opierając się na znanym podówczas materyale (1898) i wychodząc ze swej hypotezy o nienasyconym charakterze wodnej drobiny [2]), przenosi rozważaną kwestyę na grunt natury czysto chemicznej, robi ją bowiem zależną od chemicznego składu i chemicznej budowy drobin rozczynnika. W rozprawie o przyczynach dysocyacyjnej sprawności rozczynników [3]) stara się on wykazać, że zdolność ta jest właściwością tych tylko rozczynników, których drobina zawiera tlen, azot i inne wielowartościowe pierwiastki w stanie niezupełnego nasycenia, a więc np. woda, alkohole, ketony, nitryle itd., a z nieorganicznych związki zawierające wielowartościowe pierwiastki, jako to S, P, As, Sn itp., zaznaczając przytem, że równorzędnie w tychże związkach występuje polimeryzacya ich drobin i dalej stosunkowo wysoka zdolność dyelektryczna, a także niekiedy zdolność tworzenia drobinowych połączeń z ciałem roztworzonem (woda, amoniak).

Hypoteza powyższa, chociaż nie rokowała oczywiście nadziei wykrycia liczbowego związku pomiędzy badanymi czynnikami, a więc zasadniczo kwestyi dalej posunąć nie mogła, wydała mi się jednak godną dokładniejszego zbadania jedynie w celu zebrania obfitszego materyału, a przedewszystkiem w dziedzinie związków nieorganicznych, z których — wyłączając wodę — przed rozpoczęciem niniejszej pracy zbadano jedynie ciekły amoniak (Franklin i Kraus l. c.), o ile na podstawie dostępnej mi podówczas literatury stwierdzić to mogłem. W myśl hypotezy Brühla najbardziej obiecującem wydało mi się zbadanie halogenowych połączeń azotowców, a więc P, As, Sb a także Sn. Wstępne próby z PCl_3 wykazały jednak, że rozczynnik ten prawie zupełnie nie roztwarza elektrolitów, co następnie Kahlenberg i Lincoln (l. c.) potwierdzili, przeszedłem więc do stałego w zwykłej temperaturze trójchlorku antymonu $SbCl_3$, mając zamiar badanie swoje oprzeć na metodzie kryoskopijnej, jako rokującej teoretycznie dostateczną pewność w oznaczeniu stopnia

---

[1]) A. Lincoln (l.c.) 486. Tab. XXVII.

[2]) Brühl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 2847, 2866 (1895); 30, 162—172 (1897); Zeit. f. ph. Ch. 18, 514 (1895).

[3]) Tenże: Ursachen der dissociirenden Kraft der Lösungsmittel. Zeit. f. ph. Ch. 27, 319 (1898).

dyssocyacyi w roztworach o nieznacznem stężeniu [1]). Ponieważ rezultat tych wstępnych badań dał wyniki dość obiecujące, postanowiłem pracę swą rozszerzyć na $SbBr_3$, $AsBr_3$ i $SnBr_4$, jako związki w zwykłej temperaturze stałe, a więc do oznaczeń kryoskopijnych łatwiej podatne. Zmuszony przerwać swą pracę na czas nieoznaczony, ogłosiłem początkowo w roku 1899 rezultat wstępnych badań z $SbCl_3$ pod tytułem: „Chlorek antymonawy w zastosowaniu do kryoskopii“ [2]). Niniejsze studyum jest więc dalszym ciągiem badania, podjętego z wiosną 1899 w powyżej wymienionym celu.

W czasie, kiedy pracę swoją wykonywałem, kwestyę tę opracowywało wielu innych autorów, jako to wymienieni wyżej Kahlenberg i Lincoln, sam Lincoln i wreszcie Walden (l. c.), wprawdzie na innym materyale i odmienną metodą, lecz zdążając do tegoż samego celu. Okazało się przytem jednozgodnie, że zdobyty materyał doświadczalny wogóle nie potwierdził hypotezy Brühla, przyniósł jednak dużo ciekawych szczegółów [3]) i rozszerzył znacznie grunt do dalszych badań. Niniejsza praca stanowi również doświadczalny przyczynek w tej kwestyi, jak to z poniżej podanych rezultatów wnioskować będzie można. Przechodzę zatem do opisu metody i sposobu wykonania pomiarów.

Dla oznaczenia stopnia dysocyacyi ciał roztworzonych metodą kryoskopijną niezbędna jest znajomość liczby stałej, charakteryzującej obniżenie właściwego punktu krzepnięcia samego rozczynnika, obrachowane na jednę drobinę ciała roztworzonego i dowolną, lecz niezmienną ilość rozczynnika, np. na 100 gr. Liczbę tę, zwaną depresyą drobinową, oznaczmy literą E. Określenie wartości E danego rozczynnika można, jak wiadomo, uskutecznić w dwojaki sposób: albo przez bezpośrednie oznaczenie z związkami, któ-

[1]) W porównaniu do metody przewodnictwa elektrycznego, opartej na wzorze $\gamma = \frac{\mu}{\mu_\infty}$, której zasadę od pewnego czasu podano wielokrotnie zasadniczej krytyce, wskutek błędnych rezultatów, jakie metoda ta w zastosowaniu do badań równowagi chemicznej dawała, a co ostatecznie dzięki badaniom H. Jahna, Zeit. f. ph. Ch. 33, 544—576 i 35, 1—10 (1900), zostało należycie wyjaśnionem.

[2]) Rozpr. Akad. Umiejętności W. M.-P. XXXIX, 103—108.

[3]) Stwierdzono np., że woda utleniona, posiadająca według Brühla wzór HO = OH, istotnie w myśl jego hypotezy, wykazuje wyższą od wody stałą dyelektryczną, a mianowicie D.E. = 92·8, t. j. najwyższą z dotychczas znanych. Calvert, Drude's Ann. d. Physik, I. 483 (1900).

rych ciężar drobinowy M jest znany, a wielkość drobiny w rozczynie nie ulega zmianie, na podstawie wzoru

$$(1) \qquad E = \frac{\Delta t}{n}$$

w którym $n = \frac{m.100}{M.g}$ oznacza stężenie drobinowe, obrachowane na 100 g czystego rozczynnika, a Δt obserwowane obniżenie punktu krzepnięcia, wywołane *m* gramami ciała roztworzonego w *g* gramach rozczynnika, albo metodą pośrednią, za pomocą oznaczenia ciepła topnienia czystego rozczynnika na podstawie wzoru van't Hoffa:

$$(2) \qquad E = \frac{R\,T^2}{100\,w}$$

w którym, jak zwykle, T oznacza temperaturę, liczoną od —273°, a R t. z. stałą gazową, równającą się w kaloryach gramowych 1·991 kal.

Znając E, odwrotnie ze wzoru (1) obliczamy obniżenie Δt_0, które w wypadku dysocyacyi ciała roztworzonego, t. j. zwiększenia liczby czynnych drobin *n*, jest mniejsze od istotnie obserwowanego Δt, ma się więc do tegoż tak, jak liczba drobin *n*, do liczby drobin, zwiększonej wskutek dysocyacyi, t. j.

$$(3) \qquad \frac{\Delta t_0}{\Delta t} = \frac{1}{1 + (r-1)\gamma}$$

skąd wreszcie obrachowujemy stopień dysocyacyi γ, tj. stosunek liczby drobin zdysocyowanych do całkowitej ilości drobin, jeśli r, tj. ilość drobin, względnie jonów, pochodząca z 1 normalnej drobiny, jest liczbą skądinąd znaną. Uważałem za stosowne podać te wzory, aczkolwiek powszechnie znane, przed opisem doświadczeń, aby uniknąć w dalszym ciągu objaśnień, skoro będę ich używał do obliczeń.

Określenie normalnej depresyi drobinowej E badanych przezemnie rozczynników: $SbCl_3$, $SbBr_3$, $AsBr_3$ i $SnBr_4$ — postanowiłem przeprowadzić obiema metodami, najpierw dlatego, że w przewidywaniu nieznacznie rozwiniętej zdolności jonizacyjnej tych związków, należało rachować na niezbyt wielkie odstępstwa od normalnego obniżenia, powtóre i z tego względu, że znane co do $SnBr_4$ pomiary, dokonane przez Garellego [1]), wykazywały zbyt znaczną

[1]) F. Garelli: Il bromuro stannico come solvente nelle determinazioni crioscopiche. Gaz. Chim. Ital. 28, II (1898).

różnicę z wartością E, obrachowaną na podstawie ciepła topnienia, oznaczonego przez Berthelota (w = 7·07 kal), a wreszcie i dlatego, że, o ile mogłem stwierdzić, nie oznaczono dotychczas ciepła topnienia powyższych związków.

Rozpuszczalność w $SbBr_3$, $AsBr_3$ i $SnBr_4$.

Przystępując do właściwych pomiarów kryoskopijnych, podobnie jak poprzednio co do $SbCl_3$ (l. c.), poddałem najpierw jakościowym próbom powyższe rozczynniki, o ile są one zdolne do tworzenia roztworów z ciałami nieorganicznemi (elektrolitami) i związkami węglowymi (organicznymi). Próby te wypadły podobnie, jak z chlorkiem antymonawym. Okazało się mianowicie, że związki powyższe są istotnie dobrymi rozczynnikami bardzo wielu połączeń organicznych, przeciwnie jednak zachowują się względem ciał nieorganicznych.

Z bardzo licznych prób, dokonanych z typowymi elektrolitami nieorganicznymi, których wyliczanie na tem miejscu ze względu na rezultat ujemny pomijam, stwierdziłem rozpuszczalność jedynie soli kwasów halogenowodorowych, a z nieelektrolitów jedynie kilku metaloidów, mianowicie S i J. Przekonałem się przytem, że haloidowe sole potasowców nie są rozpuszczalne ani w $AsBr_3$, ani w $SnBr_4$, a w $SbBr_3$ roztwarzają się jedynie w temperaturze blizkiej wrzenia rozczynnika, w niższej zaś napowrót się wydzielają. Ta okoliczność ograniczyła więc badanie tych soli jedynie do $SbCl_3$ jako rozczynnika. Z innych soli tychże kwasów rozpuszczalnemi okazały się chlorki, bromki i jodki As, Sb i Bi, a po części i Sn, natomiast nierozpuszczalnemi odpowiednie sole wapniowców. W $SnBr_4$ z halogenowych połączeń azotowców najlepiej roztwarzają się sole arsenawe. w małym już stopniu antymonawe, a $BiBr_3$ i $BiCl_3$ nie roztwarzają się wcale [1]). Ponieważ wszystkie te przypadki badałem następnie kryoskopijnie, a rezultaty tych pomiarów zebrane są w odpowiednich tablicach, pomijam ich szczegółowe wyliczanie na tem miej-

[1]) Analogiczne do powyższych rezultaty otrzymał również obecnie Walden (l. c.) dla badanych przezeń rozczynników nieorganicznych, mianowicie PCl_3, PBr_3, $AsCl_3$, $SbCl_5$, $SiCl_4$ i $SnCl_4$, które wogóle okazały się b. ograniczonymi rozczynnikami dla związków nieorganiczych, z których jedynie halogenowe połączenia As, Sb, Sn roztwarzały się dobrze, inne zaś sole z małymi wyjątkami nie rozpuszczały się zupełnie.

scu, zauważę tylko, że w niektórych przypadkach, np. podczas roztwarzania S, $BiCl_3$, $HgCl_2$ w $SbCl_3$, przechodzenie do roztworu odbywa się bardzo powoli w temperaturze blizkiej punktu krzepnięcia rozczynnika, przyśpiesza się jednak znacznie w wyższej temperaturze, co w pierwotnych próbach z $HgCl_2$ uszło mej uwagi [1]). Wobec tego tym razem próby rozpuszczalności wykonywałem także i w wyższej temperaturze, ogrzewając rozczynnik aż do wrzenia. Zbadane roztwory przeważnie nie wykazywały zabarwienia; przypadki, gdzie zabarwienie wystąpiło, będą wskazane poniżej w uwagach do odnośnych tablic.

W szeregu związków organicznych, jak to już wspomniałem, rozpuszczalność w powyżej wymienionych rozczynnikach jest daleko większa. Przekonałem się również, że własność tę posiadają ciała różnorodnego charakteru chemicznego, np. węglowodory, ketony, aminy, tworząc roztwory przeważnie zabarwione, podobnie jak i w $SbCl_3$. Cecha ta najwybitniej występuje w mezytylenie, który jedną kroplą dodaną do paru cm^3 $SbBr_3$, albo $SnBr_4$, wywołuje w nich charakterystyczne zabarwienie wiśniowe, a z $AsBr_3$ tworzy roztwór zabarwiony intenzywnie fioletowo. Zabarwienia te innych związków są mniej wybitne.

Opis aparatu i wykonania pomiarów.

Dokładne oznaczenia kryoskopijne wymagają, jak wiadomo, bardzo ścisłego uwzględnienia wielu warunków, które do niedawna jeszcze teoretycznie nie były należycie wyświetlone. Stąd też dawniejsze pomiary Raoult'a, Eykmanna, Beckmanna i innych wykazywały daleko idące różnice, dochodzące nieraz kilku procentów i więcej. Kwestyę tę wyjaśnił częściowo Nernst [2]) (1894), określając teoretycznie warunki, które w ściślejszych doświadczalnych pomiarach niezbędnie zachować trzeba, a nowsze pomiary Abegga [3]), Wildermanna [4]) i Raoult'a, dokonane z bardzo rozcieńczonymi roztworami wodnymi z należytem uwzględnieniem tych warunków, dały

[1]) W pracy poprzedniej o $SbCl_3$ (l. c.). podałem, że $HgCl_2$ nie roztwarza się w $SbCl_3$; niniejszem pomyłkę tę prostuję.

[2]) Nernst: Theor. Chemie, III Auf. 255, także Nernst i Abegg: Zeit. f. ph. Chem. **15**, 681 (1894).

[3]) Abegg, ibid. **20**, 221 (1896).

[4]) Wildermann, Zeit. f. ph. Chem. **25**, 698—700 (1897).

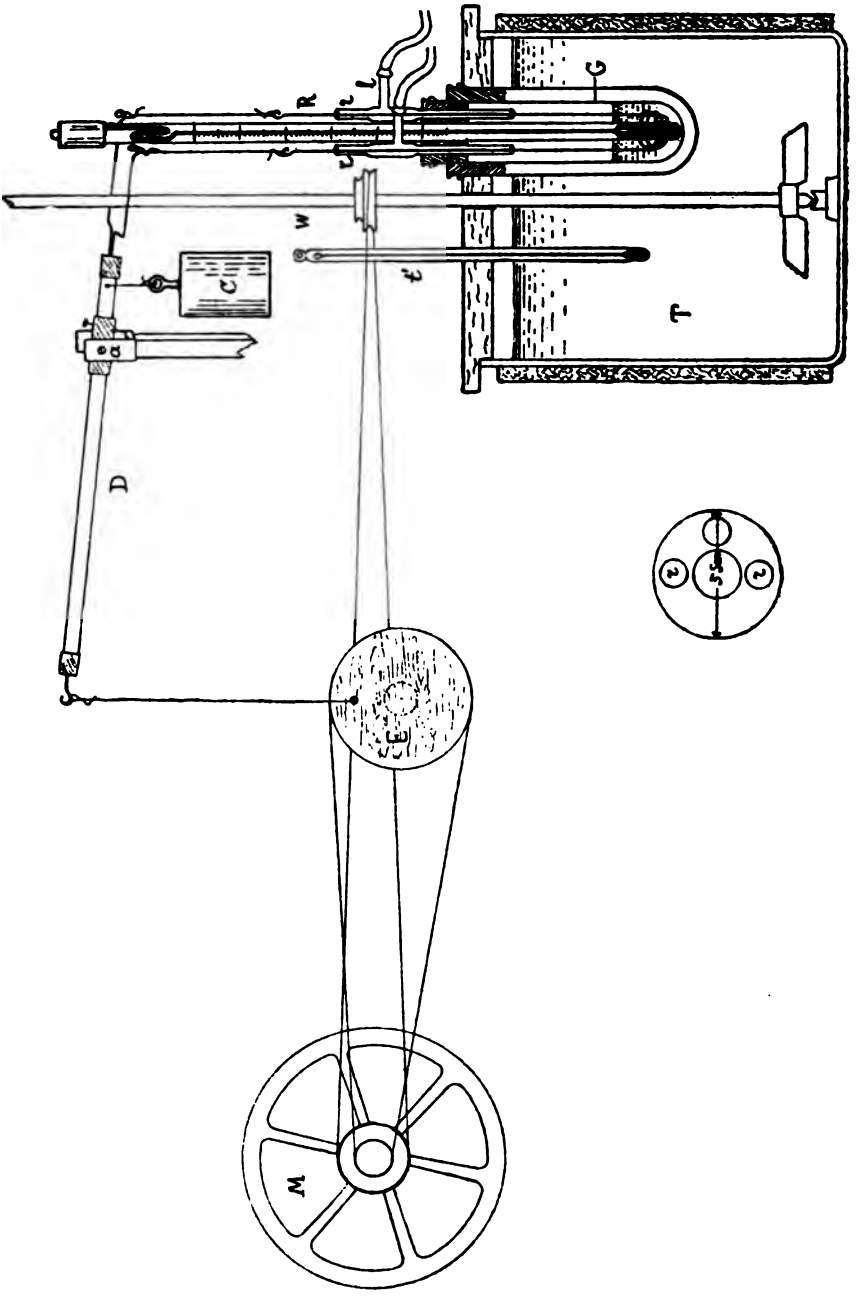
już rezultaty zupełnie z sobą zgodne [1]). Wynikające z prac tych spostrzeżenia starałem się, o ile to było możliwe, zastosować w niniejszych doświadczeniach; z tego też względu poczyniłem pewne zmiany w zestawieniu całego aparatu, jako też w samem wykonaniu pomiarów, w porównaniu do mych pierwszych doświadczeń z $SbCl_3$ (l. c.).

Najważniejszym czynnikiem, wpływającym na dokładność oznaczenia punktu krzepnięcia, jest wpływ temperatury otoczenia t', która teoretycznie winna równać się obserwowanej temperaturze krzepnięcia t_0, jeżeli tylko ta ostatnia ma być temperaturą T_0, odpowiadającą stanowi równowagi faz ciekłej i stałej, jak to wynika [2]) ze wzoru $T_0 - t_0 = \frac{k}{K}(t_0 - t')$. Ponieważ badane przezemnie roz-

czynniki krzepną w temperaturze wyższej od pokojowej ($SnBr_4$ i $AsBr_3$), a nawet stosunkowo dość wysokiej ($SbCl_3$ i $SbBr_3$), najodpowiedniejszym do tego celu wydał mi się termostat wodny, którego temperaturę w żądanych granicach łatwo można było regulować. Walcowate naczynie blaszane, pojemności koło 10 litrów, o bocznych ścianach, wyłożonych filcem, w zupełności odpowiadało celowi. Do naczynia dopasowana była dość gruba pokrywa drewniana, służąca zarazem za oparcie osi mieszadła, obracanego małym motorkiem powietrznym (Heissluftmotor) o sile $^1/_{60}$ H. P. Dla łatwiejszego przeglądu całkowitego urządzenia, załączam (str. 10) schematyczny rysunek zestawionego aparatu i jego składowych części. Mały palnik gazowy, podstawiony pod termostatem T, podtrzymywał żądaną temperaturę. W ten sposób w ciągu trwania jednego pomiaru (30—40 minut), można było utrzymywać temperaturę stałą do 0·1°. Odczytywałem ją na termometrze t', posiadającym szeroką półstopniową podziałkę. Zmianę temperatury termostatu wykonywałem ręcznie, dolewając przez otwór w pokrywie tyle wody zimnej, aby różnica pomiędzy temperaturą krzepnięcia — obniżającą się w miarę powiększenia stężenia roztworu — a temperaturą otoczenia pozostawała mniej więcej stała. Praktycznie rzecz biorąc, sprowadzenie różnicy $t_0 - t'$ do zera urzeczywistnić się nie daje, zmniejszenie zaś jej nawet do dziesiątych części stopnia powoduje nadzwyczaj powolny spadek termometru, co znów pociąga za sobą przedłużanie

[1]) Raoult, ibid. 27, 617—661 (1898): „Ueber Präcisionskryoskopie etc."

[2]) W szczególności zaś badania Raoult'a wykazały dokładnie, jak znaczne i liczne trudności przedstawiają pomiary kryoskopijne, skoro chodzi o ich precyzyjne wykonanie.


R
L
G
W
T
C
D
M

się samego doświadczenia niekiedy do godziny i więcej. Wobec tego w niektórych tylko przypadkach ($SnBr_4$) ustawiałem temperaturę termostatu na 0·3° — 0·5° poniżej zwykle zaś obniżałem ją bardziej (1° — 2°), zachowując jednak zawsze w całej seryi pomiarów tęsamą stałą różnicę $t_0 - t'$. Przestrzeganiem tego warunku starałem się więc eliminować błąd, wynikający z wpływu temperatury otoczenia, na odczytaną temperaturę krzepnięcia.

Drugim ważnym czynnikiem, wpływającym na dokładność pomiaru kryoskopijnego, jest sposób mieszania krzepnącej cieczy. Raoult (l. c.) w swych precyzyjnych pomiarach używa mieszadła śrubowego, osadzonego na samym termometrze i obracanego wraz z termometrem. W ten sposób unika się tarcia mieszadła o ściany naczynia i termometr. Takie urządzenie nie nadaje się jednak do termometrów Beckmannowskich, posiadających skalę utwierdzoną w szerszej rurce szklanej zewnętrznej, i to nietylko ze względu na znaczny stosunkowo ciężar termometru i jego rozmiary, ale i na sam sposób odczytywania. Wobec tego użyłem mieszadła, zrobionego z grubego platynowego drutu (1 mm.), zwiniętego spiralnie w trzy zwoje, a osadzonego na dwu szklanych pręcikach, na rysunku uwidocznionych w postaci prostych, stanowiących przedłużenie samego drutu (R). Szerokość tych zwojów zastosowana była do rozmiarów samego naczynia i termometru tak, żeby podczas ruchu z góry na dół nie było żadnego tarcia o ściany naczynia i kulkę termometru, naczynie zaś samo (G) miało kształt dużej probówki, długiej na 15 cm., a zrobione było z grubościennej rury, o średnicy wewnętrznej 3·5 cm. Korek, zamykający naczynie od góry, posiadał cztery otwory, a mianowicie: środkowy, dopasowany szczelnie do termometru, dwa mniejsze, przeznaczone na umocowania rurek (r), przez które przechodziły pręciki mieszadła i wreszcie czwarty otwór na rurkę, przeznaczoną do wprowadzania badanego ciała w razie, jeżeli ciało to nie było w stanie ciekłym. Samo mieszanie odbywało się działaniem motorka (M), obracającego zarazem oś mieszadła termostatu (w), za pośrednictwem mimośrodu (E) i dźwigni (D). Oś dźwigni (a) można było dowolnie przesuwać wzdłuż dźwigni i w ten sposób regulować skok mieszadła, bacząc, aby zwoje drutu nie uderzały o dno naczynia, ani też wychodziły ponad powierzchnię cieczy. Ciężarek (c), zawieszony na krótszem ramieniu dźwigni dla przeciwwagi, ściągał mieszadło na dół. Częstość obrotów motoru w jednej i tej samej seryi doświadczeń zachowywałem tę

samą, a mianowicie 180, względnie trochę większą ilość razy, na minutę. Zastosowanie opisanego sposobu mieszania odpowiadało więc warunkom, określonym przez Raoult'a (l. c.) i w jego aparacie zachowanym. W porównaniu do aparatu Beckmannowskiego, zwykle używanego do oznaczeń ciężarów drobinowych, naczynie mego przyrządu posiada znacznie większe rozmiary, wymaga to wprawdzie użycia większej ilości cieczy, lecz ta właśnie okoliczność jest pożądaną i konieczną do ściślejszych pomiarów kryoskopijnych.

W celu usunięcia dostępu wilgoci do wnętrza naczynia, przepuszczałem przezeń bez przerwy szybkim strumieniem suche powietrze z gazometru. Do tego celu służyły boczne rurki (l), wtopione do rurek, podtrzymujących niezmienny kierunek ruchów mieszadła. Dla uzupełnienia całkowitego opisu dodam wreszcie, że główne naczynie, zawierające badany rozczynnik, mieściło się w szerszem nieco naczyniu tegoż samego kształtu, o średnicy 4·5 cm., a to w celu uniknięcia bezpośredniego zetknięcia z cieczą termostatu.

Samo wykonanie doświadczeń w porównaniu do warunków, zachowywanych uprzednio z $SbCl_3$ (l. c.), nie uległo zmianie. W danym szeregu pomiarów utrzymywałem zawsze to samo przechłodzenie, zwykle około 0·5°[1]), punkt zaś krzepnięcia czystego rozczynnika określałem zwykle dwukrotnie. Najczęściej otrzymywałem rezultat zgodny do 0·01°[2]). Badane ciała płynne wkraplałem do aparatu przez otwór (b), ciała zaś stałe, należycie sproszkowane, zsypywałem przez szklaną rurkę w otwór ten wstawianą, nie wyjmując korka, bacząc przytem, by proszek bezpośrednio spadał do cieczy, a nie zatrzymywał się na ścianach naczynia lub termometru. Podczas doświadczenia otwór (b) zamknięty był zatyczką szklaną. W razie powolnego roztwarzania się, nie wyjmując korka, wysuwa-

[1]) Przy mniejszym stopniu przechłodzenia i mniejszej różnicy temperatur $t - t'$ podnoszenie się termometru, po zaszczepieniu roztworu małym kryształkiem rozczynnika, było bardzo powolne, a jedno oznaczenie przeciągało się zbyt długo, co przewlekało następnie cały szereg doświadczeń do 5—6 godzin.

[2]) Mniej zgodnie wypadały punkty krzepnięcia roztworu, a różnice były tem większe, im roztwór stawał się bardziej stężony. Raoult (l. c.) podaje obliczenie stopnia dokładności dawniejszych swych pomiarów, dokonanych mniej więcej w warunkach takich, jakie tutaj starałem się zachować i oznacza go na 0·005°. Przypuszczając, że pomiary moje, dokonane są tylko z dokładnością 0·01°, otrzymujemy rezultat do naszych celów zupełnie wystarczający, tembardziej, gdy zważymy, jak trudnem jest uchronienie badanych rozczynników od śladów ciał obcych (wilgoci) i z jak wielkiemi obniżeniami drobinowemi mamy tu do czynienia.

łem termometr z cieczą, a roztwór ogrzewałem, zanurzając dolny koniec naczynia (G) w odpowiednio ogrzanej parafinie. Ilość użytego rozczynnika g oznaczałem z różnicy ciężarów naczynia próżnego i napełnionego, z dokładnością do 0·05 g. W zestawionych poniżej tablicach zebrane są rezultaty dokonanych pomiarów. Rozpoczynam je od doświadczeń z $SbCl_3$, które stanowią ciąg dalszy dawniej otrzymanych rezultatów z tym rozczynnikiem.

Pomiary doświadczeń z chlorkiem antymonawym.

Użyty do doświadczeń preparat chlorku antymonawego, jako też wszelkie inne preparaty pochodziły z fabryki Kahlbauma. W razie potrzeby były na nowo frakcyowane. lub przekrystalizowane. Preparat $SbCl_3$ co kilka serYi doświadczeń przedestylowywałem powtórnie, biorąc do doświadczeń frakcyę przechodzącą w stałej temperaturze. Oczyszczony w ten sposób preparat posiadał p. w. 220·5° pod ciśnieniem 744 mm., a punkt krzepnięcia 73·2° C. Ten ostatni oznaczałem przez porównanie wskazań termometru Beckmanna z termometrem normalnym, o podziałce 0·1°.

Tab. I.

m	n	t′	t	Δt	E
		1. Chlorek potasowy.			
KCl, M = 74·6				$SbCl_3$, g = 51·3 gr.	
		t'_0 = 70·65° C	t_0 = 5·83° = 73·2° C		
0·0370	0·00097	69·9	5·55	0·28	286
0·1424	0·00372	69·7	4·92	0·91	244
0·3659	0·00956	68·4	3·78	2·05	214
0·7312	0·01910	66·4	2·25	3·58	187
0·9646	0·02520	65·4	1·34	4·49	178
1·1735	0·03066	64·9	0·64	5·19	169
		2. Chlorek rtęciowy.			
$HgCl_2$, M = 271·2				$SbCl_3$, g = 49·0 gr.	
		t′ = 71·0° C,	t_0 = 5·67° = 73·1° C		
0·2175	0·00164	70·4	5·32	0·35	213
0·5009	0·00377	70·0	4·99	0·68	180

m	n	t′	t	Δt	E
0·8018	0·00603	69·4	4·67	1·00	167
1·3284	0·01000	69·0	4·12	1·55	155
1·9325	0·01454	68·4	3·55	2·12	146

Uwaga. Chlorek rtęciowy roztwarza się w $SbCl_3$ b. powoli, przez ogrzanie do punktu wrzenia $SbCl_3$ szybciej; roztwór jest bezbarwny. Po dodaniu chlorku rtęciowego do ilości 3·8128 gr. roztwór w temperaturze poniżej 100° doszedł nasycenia i wydzielał $HgCl_2$. Doświadczenie przerwałem.

3. Chlorek arsenawy.

$AsCl_3$, M = 181·5 $SbCl_3$, g = 49·7 gr.

$t'_0 = 71·1°C$ $t_0 = 6·18° = 73·2°C$

0·2087	0·00231	70·4	5·77	0·41	177
0·6306	0·00699	70·1	5·11	1·07	153
1·2570	0·01393	69·4	4·22	1·96	140
2·3212	0·02573	67·6	2·77	3·41	133
3·5670	0·03972	66·4	1·33	4·85	132
4·4119	0·04891	65·4	0·245	5·935	120

4. Bromek arsenawy.

$AsBr_3$, M = 315 a) $SbCl_3$, g = 44·5 gr

$t'_0 = 71·15°C$ $t_0 = 5·71° = 73·2°C$

0·3230	0·00230	70·65	5·09	0·62	267
1·8849	0·01344	67·15	2·12	3·59	267

b)

$t'_0 = 70·9°C$ $t_0 = 6·01° = 73·2°C$

0·9173	0·00560	69·6	4·52	1·48	266
1·7964	0·01096	67·9	3·15	2·86	262
3·0521	0·01864	66·1	1·28	4·73	254
3·5295	0·02154	65·1	0·48	5·53	256

m	n	t′	t	Δt	E

5. Jodek arsenawy.

AsJ_3, M = 455·6 — $SbCl_3$, g = 44·6 gr.

$t'_0 = 72·25°$ C $t_0 = 4·515° = 73·16°$ C.

0·3493	0·00172	71·25	3·44	1·075	625
0·9522	0·00469	69·75	1·63	2·885	615
1·4805	0·00728	68·85	0·11 = 5·235°	4·405	605
2·4549	0·01208	65·75	2·735	6·895	571
3·1963	0·01574	64·50	0·900	8·730	555

Uwaga. Wobec nadzwyczaj znacznych obniżeń punktu krzepnięcia po dojściu do 0·11° przesunąłem skalę termometru o 5·115°. Jodek arsenawy roztworzony w $SbCl_3$ wywołuje jasno-żółte zabarwienie.

6. Bromek antymonawy.

$SbBr_3$, M = 360 — $SbCl_3$, g = 48·3 gr.

$t'_0 = 70·5°$ C $t_0 = 4·575° = 73·2°$ C

0·6181	0·00356	69·0	4·13	0·445	125
2·2091	0·01270	68·0	3·06	1·515	120
3·2471	0·01868	67·5	2·38	2·195	117·5
4·4664	0·02569	67·0	1·66	2·915	113·5

7. Chlorek bizmutu.

$BiCl_3$, M = 314 — $SbCl_3$, g = 51·3 gr.

$t'_0 = 70·8°$ C $t_0 = 3·62° = 79·9°$ C

0·2102	0·00130	71·0	4·04	+ 0·42	+ 323
0·5852	0·00363	72·0	5·12	+ 1·50	+ 413
0·8524	0·00529	72·5	5·85 = 1·82	+ 2·23	+ 421
1·4536	0·00902	74·5	4·13	+ 4·54	+ 503

Uwaga. Chlorek bizmutu roztwarza się w $SbCl_3$ bardzo powolnie, szybciej w t. w. rozczynnika; podczas ostygania roztworu nie opada, i daje roztwór klarowny i bezbarwny. Liczby kolumny t wykazują nie spadek, lecz wzrost temperatury krzepnięcia. W stężeniu n = 0·00529 przesunąłem skalę termometru w dół o 4·03°.

m	n	t′	t	Δt	E

8. Chlorek cynowy.

$SnCl_4$, M = 260·3 $SbCl_3$, g = 47·5 gr.

$t'_0 = 72·8^0$ C $t_0 = 5·28^0 = 73·2^0$ C

0·3886	0·00315	72·0	4·94	0·34	108
0·6504	0·00526	71·8	4·74	0·54	108
2·0118	0·01628	70·2	3·53	1·75	107·5
3·2206	0·02606	69·0	2·59	2·69	103

Uwaga. Świeżo nadesłany preparat $SnCl_4$ wprowadzałem do aparatu w cienkich kuleczkach szklanych, które uderzeniem mieszadła rozbijałem. Mimo to podczas doświadczenia i szczególniej pod koniec całej seryi z aparatu wydzielał się HCl wskutek nadzwyczajnej hygroskopijności $SnCl_4$.

9. Siarka (rombowa).

S_8, M = 256·48 $SbCl_3$, g = 50·5 gr.

$t'_0 = 71·0^0$ C $t_0 = 5·215^0 = 73·0^0$ C

0·2081	0·00161	69·7	4·89	0·325	202
0·6773	0·00523	69·4	4·28	0·935	179
1·1840	0·00914	69·0	3·755	1·460	159
2·1592	0·01667	67·4	2·835	2·380	143
3·4142	0·02635	65·4	1·905	3·310	126
4·4780	0·03457	64·4	0·965	4·250	123

Uwaga. Preparat siarki rombowej świeżo przekrystalizowany z CS_2 i drobno sproszkowany roztwarza się w $SbCl_3$ dobrze, lecz powolnie, łatwiej w wyższej temperaturze. Roztwór posiada zabarwienie jasno-żółte.

10. Jod.

J_2, M = 253·7 $SbCl_3$, g = 49·6 gr.

$t'_0 = 72·0^0$ C $t_0 = 5·08^0 = 73·2^0$ C

0·3708	0·00295	70·0	4·525	0·555	188
0·9075	0·00721	68·4	3·815	1·265	175
1·6388	0·01302	68·0	2·950	2·130	164
2·8558	0·02270	67·4	2·030	3·050	135
3·8210	0·03037	66·4	1·340	3·740	123

Uwaga. Jod roztwarza się w $SbCl_3$ dobrze, tworząc roztwór o ciemno-wiśniowej barwie.

Rezultaty tej seryi pomiarów zawiera kolumna E, t. j. szereg liczb, odpowiadających drobinowemu obniżeniu w danem stężeniu drobinowem n, obliczonem na 100 gr. $SbCl_3$, czyli na 0·4418 molów rozczynnika. Dla ułatwienia przeglądu tych liczb zestawiam je w następującą tablicę II, w której kolumna druga podaje granice stężenia badanych, a trzecia odpowiadająca tym stężeniom drobinowe depresye.

Tab. II.

Chlorek antymonawy

	10^5n w 10^5 Mol. $SbCl_3$ = 44180	E = 184
KCl	97 — 3066	286 — 169
$HgCl_2$	164 — 1454	213 — 146
$AsCl_3$	231 — 4891	177 — 120
$AsBr_3$	560 — 2154	266 — 256
AsJ_3	172 — 1574	625 — 555
$SbBr_3$	356 — 2569	125 — 113
$BiCl_3$	130 — 902	[+ 323] — [+ 503]
$SnCl_4$	315 — 2606	108 — 103
S	161 — 3457	202 — 123
J	295 — 3037	188 — 123

Pierwszy rzut oka na powyższe liczby przekonywa nas, że wartość drobinowej depresyi szeregu badanych związków jest w wysokim stopniu zmienna. Ponieważ mamy tu do czynienia z elektrolitami, więc możnaby sądzić, że w niektórych z tych przypadków mamy objaw elektrolitycznej dyssocyacyi, mianowicie tam, gdzie wartość E jest większa od normalnej 184. Porównywając jednak dokładniej szereg tych liczb, widzimy, że najbardziej wybitną zwyżkę drobinowej depresyi wykazują AsJ_3, $AsBr_3$ i KCl, a przedewszystkiem AsJ_3 — z depresyą 625—555. Liczba ta prowadzi do wniosku, że ilość wyprowadzonych, względnie powstałych w roztworze, drobin w porównaniu do obliczonych zwiększyła się 3—4 razy. To zwiększenie się ilości czynnych drobin mogło jednak powstać w dwojaki sposób: albo jodek arsenu uległ stopniowej dysocyacyi elektrolitycznej według równań:

$$As J_3 = As J_2 + J$$
$$As J_2 = As J + J$$
$$As J = As + J$$

czyli łącznie:

$$As J_3 = \overset{-+}{As} + \bar{J} + \bar{J} + \bar{J}$$

albo odbyła się wymiana pomiędzy nim a chlorkiem antymonawym i to stosownie do równań:

$$As J_3 + Sb Cl_3 = As J_2 Cl + Sb Cl_2 J$$
$$As J_2 Cl + Sb Cl_3 = As J Cl_2 + Sb Cl_2 J$$
$$As J Cl_2 + Sb Cl_3 = As Cl_3 + Sb Cl_2 J,$$

a więc łącznie:

$$As J_3 + 3 Sb Cl_3 = As Cl_3 + 3 Sb Cl_2 J.$$

I w pierwszym i w drugim przypadku z jednej normalnej drobiny $As J_3$ powstaje 4, względnie mniejsza ilość, czynnych drobin, t. j. drobin tyleżkrotnie zwiększających obniżenie drobinowe. Zachodzi jednak pytanie, która z tych reakcyi zachodzi istotnie. Jeżeli przypuścimy dysocyacyę, zmuszeni jesteśmy przyjąć, że jest ona bardzo głęboką, co zdaje się być wysoce nieprawdopodobne wobec faktu, że analogiczne do $As J_3$ połączenie chlorowe $As Cl_3$, zgoła do jakiejkolwiekbądź reakcyi wymiany z $Sb Cl_3$ niezdolne, nie wykazuje żadnej zwyżki obniżenia drobinowego. Natomiast jest rzeczą powszechnie wiadomą, z jaką łatwością chlor wycieśnia J z jego połączeń i daje odpowiedni produkt podstawienia. Względy te przemawiają więc bardziej za przyjęciem w pierwszym stopniu reakcyi chemicznej, jako przyczyny powodującej zwiększenie czynnych drobin w rozczynie. Tłumaczeniu temu nie przeczy wcale fakt, że obniżenie drobinowe wraz z stężeniem $As J_3$ maleje, co zresztą dokładniej poniżej rozpatrywać będziemy. W przypadku $As Br_3$ występuje znacznie niższa zwyżka depresyi drobinowej; świadczyłoby to stosownie do powyższych równań, że reakcya chemiczna zatrzymuje się tu na pierwszym stopniu wymiany, a więc na równaniu:

$$As Br_3 + Sb Cl_3 = As Br_2 Cl + Sb Cl_2 Br$$

i dalsza wymiana ustaje. — Jeżeli weźmiemy wreszcie na uwagę, że podobne rezultaty wydały analogiczne roztwory w $Sb Br_3$ (str. 26), przypuszczenie istnienia w pierwszym stopniu reakcyi chemicznej, staje się jeszcze bardziej prawdopodobne. Nie wyklucza to jednak możności częściowego, choć bardzo drobnego rozszczepienia

elektrolitycznego pierwotnej drobiny zarówno ciała roztworzonego, jak i rozczynnika[1]), najpierw dlatego, że, jak to zaraz zobaczymy, istnieją przypadki, w których anormalna zwyżka depresyi chemiczną reakcyą w żadnym razie objaśnioną być nie może, a powtóre i dlatego, że mechanizm powyższej wymiany, jako reakcyi pomiędzy jonami, wydaje się bardziej zrozumiały.

Takie zachowanie się AsJ_3 i $AsBr_3$ w roztworze $SbCl_3$ zmuszało do bardziej dokładnego zbadania tych przypadków, w których wszelka reakcya chemiczna z rozczynnikiem z góry jest wykluczona. W tym celu raz jeszcze powtórzyłem dawniejsze pomiary z KCl (l. c.), wykazującym znaczny stopień dysocyacyi. Odpowiednie pomiary, wykonane z największą starannością, zawiera powyżej umieszczona tablica I (str. 11), na tem miejscu podaję więc jedynie rezultaty obliczeń stopnia dysocyacyi, obrachowanego na podstawie tych danych. Jako obniżenie normalne przyjąłem dawniej obliczone $E = 184$, jako wartość przeciętną z szeregu pomiarów, wykonanych z nieelektrolitami. Kolumna (a) pod rubryką γ mieści rezultat dawniejszych pomiarów, zaś (b) obecnie otrzymane wyniki.

Dysocyacya KCl w $SbCl_3$

Tab. III.

10^5n w 10.^{5}100 gr. $SbCl_3$	Δt	Δt_0	(a) $\gamma = \frac{\Delta t - \Delta t_0}{\Delta t_0}$ (b)	
97	0·28	0·18		0·56
281	0·66	0·52	0·27	
372	0·91	0·68		0·34
714	1·59	1·30	0·21	
956	2·05	1·75		0·17
1585	3·29	2·91	0·13	
1910	3·58	3·51		0·02
2520	4·49	4·63	—	—

[1]) Walden, badając roztwór KBr w $SbCl_3$ (Zeitschr. für anor. Chem. 25, 213), znalazł znaczne zwiększenie przewodnictwa elektrolitycznego roztworu w stosunku do przewodnictwa czystego rozczynnika ($\lambda = 0{\cdot}000109$), co jednak mogło być

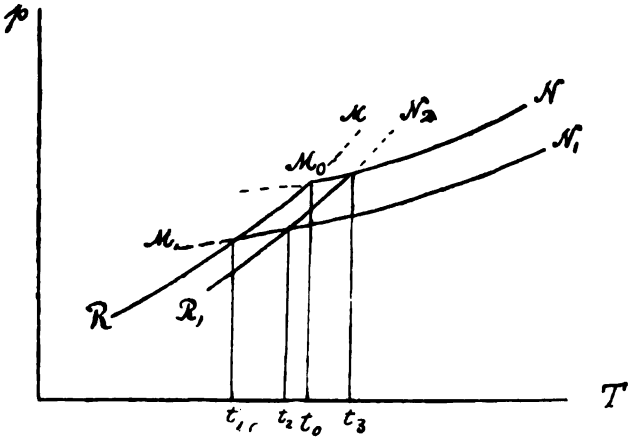
Na podstawie liczb tych możemy z całą stanowczością twierdzić, że mamy tu do czynienia z zjawiskiem dysocyacyi elektrolitycznej i to stosunkowo silnie rozwiniętej, nie możemy jednak wniosku tego odnieść do KBr, z którym reakcya chemiczna rozczynnika $SbCl_3$ nie jest bezwzględnie wykluczona. Dlatego też zaniechałem obecnie powtórzenia odpowiednich pomiarów z KBr.

W tablicy II mamy jednak więcej przykładów, w których reakcya wymiany jest albo wielce nieprawdopodobna, n. p. co do $SbBr_3$, albo wogóle wykluczona: $HgCl_2$, $AsCl_3$, $SnCl_4$ i $BiCl_3$. Rozpatrzmy przypadki te szczegółowiej. Pierwszy z nich, t. j. $HgCl_2$, wykazuje rzeczywiście zwiększoną wartość drobinowej depresyi, ale jedynie tam, gdzie stężenie jest bardzo nieznaczne, gdzie więc oznaczenie różnicy punktów krzepnięcia jest najmniej pewne. Jeżeli więc o dysocyacyi może być tu mowa, to jest ona wogóle nieznaczna, $\gamma = \frac{0{\cdot}35 - 0{\cdot}30}{0{\cdot}30} = 0{\cdot}17$, w stężeniu $n = 0{\cdot}00377$ i ogranicza się jedynie do bardzo rozcieńczonych roztworów. Prawdopodobnie podobnież zachowuje się $AsCl_3$, chociaż już w stężeniu $n = 0{\cdot}00231$ daje depresyę prawie normalną, lecz maleje ona szybko z wzrastającem stężeniem, natomiast odmienny wynik spostrzegamy co do $SnCl_4$, który daje nawet w nieznacznem stężeniu obniżenie drobinowe mniejsze od normalnego. Wreszcie $BiCl_3$ stanowi w powyższym szeregu związków pozorny wyjątek, nie wykazuje bowiem obniżenia punktu krzepnięcia, lecz przeciwnie jego podwyższenie. Fakty te, pozornie bardzo z sobą sprzeczne, dają się jednak łatwo wytłumaczyć z ogólniejszego punktu widzenia na podstawie znanej zależności pomiędzy osmotycznem ciśnieniem roztworu, względnie stężeniem, a prężnością jego pary. W tym celu pozwolę sobie tłumaczenie to oprzeć na rozpatrzeniu znanego diagramatu, który obok podaję.

Niech punkt t_0 będzie punktem krzepnięcia czystego rozczynnika, jako punkt odpowiadający punktowi przecięcia krzywych, wyrażających prężność pary obu faz stałej MR i płynnej MN w zależności od temperatury T. Drobiny ciała obcego roztworzone w tymże rozczynniku wywołują wogóle zamięszanie prężności jego pary, przy-

spowodowane zarówno dysocyacyą KBr, jak i rozszczepieniem KCl stosownie do równania $KBr + SbCl_5 = KCl + SbCl_2Br$. Z pomiarów tych jednak wynika fakt częściowego zdysocyowania samego $SbCl_5$, co właśnie potwierdza przypuszczenie reakcyi jonowej.

tem: mogą zajść trzy wypadki: 1° — albo tylko prężność pary fazy ciekłej uległa zmianie (krzywa $M_1 N_1$), 2° — albo obu faz ciekłej i stałej (krzywa $R_1 N_2$ i $M_1 N_1$), 3° — albo jedynie fazy stałej (krzywa $R_1 N_2$). W pierwszym przypadku ciało roztworzone pozostaje wyłącznie w płynnej fazie, a wykrystalizowywa się jedynie czysty rozczynnik; w drugim rozdziela się ciało roztworzone pomiędzy obie fazy, a więc następuje częściowe wykrystalizowanie się z rozczyn-



nikiem, wreszcie w trzecim ciało roztworzone całkowicie przechodzi w fazę stałą. Niech będzie krzywa $M_1 N_1$ krzywą roztworu o stężeniu: 1 mol nieelektrolitu w 100 gr. rozczyńnika, w takim razie $t_1 - t_0 = \Delta t$ jest normalną drobinową depresyą. Rzecz jasna, że obniżecie to może wypaść: albo mniejsze, skoro zachodzi drugi z powyższych przypadków, to jest częściowy rozdział pomiędzy obie fazy $t_2 - t_0$, i to w zależności od współczynika rozdziału danego ciała, albo — zmienić znak swój na przeciwny, i wreszcie — osiągnąć maximum wtedy, kiedy faza ciekła pozostanie czystym rozczynnikiem, a ciało roztworzone przejdzie wyłącznie w fazę stałą $t_0 - t_3$.

Wszystkie te przypadki znajdujemy w naszych przykładach, a ich pozorna niezgodność staje się zupełnie zrozumiałą. W przykładach z $SbBr_3$ i $SnCl_4$ mamy depresyę drobinową zmniejszoną w bardzo znacznym stopniu w porównaniu do normalnej $E = 184$. Rezultat ten można interpretować: albo przypuszczeniem częściowej asocyacyi drobin ciała roztworzonego, albo rozdziałem ich pomiędzy obie fazy. To ostatnie przypuszczenie w związku z rezultatem co do $BiCl_3$, w którym podwyższenie punktu krzepnięcia jedynie

tworzeniem się t. zw. roztworu stałego wytłumaczonem być może, staje się bardzo prawdopodobne[1]). Przemawia za niem również następujące spostrzeżenie. Podczas krzepnięcia roztworów $Sn Cl_4$ i $Sb Br_3$ w chlorku antymonawym, zauważyłem trwały, przez czas dłuższy 5′—10′ utrzymujący się stan termometru, czego nie obserwowałem w innych przypadkach, względnie w daleko mniejszym stopniu. Zwykle podczas krzepnięcia roztworu termometr podnosił się coraz to powolniej, zatrzymywał się następnie tylko 1′—3′ na swym najwyższym poziomie i opadał również powoli. To krzepnięcie we względnie niezmiennej temperaturze świadczy o tem, że skład drobinowy fazy ciekłej i płynnej, podobnie jak i w przypadku czystego rozczynnika, nie ulega podczas krzepnięcia zmianie, a więc ciało roztworzone opada jednocześnie z rozczynnikiem, tworząc roztwór stały, względnie izomorfną mieszaninę[2]).

Pozostaje nam wreszcie wytłumaczyć przyczynę szybkiego spadku wartości drobinowego obniżenia wraz z wzrostem stężenia obserwowanego nawet w stosunkowo rozcieńczonych roztworach, a więc takich, do których prawa van't Hoffa i Raoult'a jeszcze się stosują. Jeżeli przypuścimy, jako fakt udowodniony, częściowe opadanie ciała roztworzonego wraz z krzepnącym rozczynnikiem, natenczas, jak wiadomo (Nernst. Planck) stosuje się ogólniejszy wzór van't Hoffa:

$$\frac{t_0 - t_1}{c_2 - c_1} = \frac{RT_2}{w},$$

gdzie $C_2 . C_1$ oznaczają stężenia drobinowe ciała roztworzonego w fazie stałej względnie płynnej. Wzór ten przyjmuje dalej postać:

$$\frac{t_0 - t_1}{c_2 (1 - k c_2^{n-1})} = \frac{RT^2}{w}$$

jeżeli zastosujemy doń zasadę Nernsta o stałym stosunku rozdziału ciała roztworzonego pomiędzy obie fazy (Vertheilungsgesetz), t. j. $k = \frac{c_1}{c_2^n}$, a przez n oznaczymy stopień jego polimeryzacyi w jednej z faz, n. p. stałej. Stąd łatwo wyprowadzamy już wniosek: obserwowane obniżenie $t_0 - t_1$ punktu krzepnięcia jest wtedy tylko pro-

[1]) Drogą analizy chemicznej obu faz możnaby wniosek ten sprawdzić doświadczalnie, ponieważ nie tyczy się on jednak bezpośrednio celu niniejszej pracy, kwestyi tej na razie dalej nie badałem.

[2]) Nernst. Theor. Chemie III. Auf. S. 122 i 169.

porcyonalne do stężenia, jeżeli $n = 1$, a więc stan drobinowy roztworzonego ciała w obu fazach pozostał jednaki [1]). W tablicy II, str. 17 znajdujemy dwa przykłady, odpowiadające warunkom względnej niezmienności depresyi od stopnia stężenia, mianowicie $SbBr_3$ i $SnCl_4$, a więc drobiny ciał tych w obu fazach zachowują ten sam stan skupienia, innemi słowy, nie ulegają asocyacyi, a tem mniej dysocyacyi. Do pozostałych przypadków twierdzenie to się nie stosuje ze względu na widoczną zmienność obniżeń drobinowych w zależności od stężenia.

To samo da się powiedzieć o dwóch ostatnich przykładach z siarką i jodem, zbadanych przygodnie w tym celu. Jeżeli z obserwowanego obniżenia Δt obrachujemy odwrotnie ciężar drobinowy M na podstawie znanej depresyi $E = 184$. otrzymamy rezultat, świadczący, że w granicach nieznacznych stężeń ciała te zachowują się podobnie, jak i w innych rozczynnikach, a mianowicie drobina siarki ma wzór S_8, a jodu J_2 [2]). Wyjaśnia to następująca tablica IV.

Tab. IV.

	n	$M = E\frac{m.100}{\Delta t.g}$		
S = 32	0·00161	233	$\frac{M}{32} = 7{\cdot}3$	S_8
	0·00523	262	„ = 8·2	
J = 127	0·00295	246	$\frac{M}{127} = 1{\cdot}94$	J_2
	0·00721	264	„ = 2·08	

Reasumując powyższe wyniki, stwierdzić ostatecznie musimy: 1) obecność dysocyacyi w przypadku KCl, względnie $HgCl_2$. 2) małe prawdopodobieństwo jej w innych przypadkach zwiększonej depresyi, 3) wielkie prawdopodobieństwo reakcyi wymiany Br i J

[1]) Rozumowanie to z pracy Rothmunda, pod tytułem: „Ueber den Umwandlungspunkt einer festen Lösung“ Zeit. f. Phys. Chem. **24**, 705 - 723 (1897).

[2]) Garelli (l. c.) J_2 w $SbBr_4$. S. Gloss w fosforze i naftalinie: S_9 i S_{10}. Cent. Bl. 1899, 97.

na Cl w przypadku $AsBr_3$ i AsJ_3, 4) rozdział drobin $BiCl_3$, $SbBr_3$ i $SnCl_4$ pomiędzy obie fazy rozczynnika $SbCl_3$, 5) niezmienność drobinowych stanów $SbBr_3$ i $SnCl_4$ w obu fazach tegoż.

Pomiary z doświadczeń z bromkiem antymonawym.

Użyty do doświadczeń preparat $SbBr_3$ świeżo przedestylowany wykazywał p. w. = 277·5° pod ciśnieniem 754 mm. i p. k. = 94·2° C. Rezultaty odpowiednich pomiarów, wykonanych podobnie jak i z chlorkiem antymonawym, zawiera następująca tablica V. Badane ciała również świeżo przedestylowałem, o ile zachodziła tego potrzeba.

Tab. V.

m	n	t'	t	Δt	E
		1. Dwubenzyl			
$(C_6H_5CH_2)_2$, M = 182				$SbBr_3$, g = 70·2 gr.	
		t'_0 = 93·5° C	t_0 = 4·655° = 91·2° C		
0·2604	0·00904	92·5	4·11	0·54	265
0·6099	0·00477	92·0	3·41	1·244	261
0·8893	0·00697	91·5	2·84	1·815	260
1·3518	0·01056	90·0	1·875	2·780	263
		2. Dwufenylometan			
$(C_6H_5)_2CH_2$, M = 168				$SbBr_3$, g = 69·0 gr.	
		t'_0 = 91·0° C	t_0 = 5·38° = 94·2° C		
0·4357	0·00376	90·0	4·355	1·025	273
0·6514	0·00562	89·5	3·85	1·530	272
0·8656	0·00747	89·0	3·37	2·010	269
1·4949	0·01290	87·5	2·15	3·230	250

Uwaga. Roztwór posiadał barwę ciemno-zieloną, przy większem stężeniu nieprzeźroczysty.

		3. Benzofenon			
$(C_6H_5)_2CO$, M = 182				$SbBr_3$, g = 73 gr.	
		t'_0 = 93·5° C	t_0 = 4·455° = 94·2° C		
0·4118	0·00309	92.5	3·63	0·825	267
0·6575	0·00495	91·7	3·13	1·325	268

m	n	t′	t	Δt	E

4. Bromek arsenawy

$As Br_3$, M = 315 — $Sb Br_3$, g = 65 gr.

$t'_0 = 91{\cdot}5^0$ C $t_0 = 5{\cdot}435^0 = 94{\cdot}2^0$ C

0·9415	0·00460	90·2	4·605	0·83	180
1·3500	0·00660	89·5	4·235	1·20	181
1·8534	0·00905	89·0	3·825	1·61	178
2·6373	0·01290	88·5	3·165	2·27	176
4·0251	0·01967	87·0	2·065	3·37	172
5·1000	0·02491	86·8	1·225	4·21	169

5. Jodek arsenawy

$As J_3$, M = 455·6 — $Sb Br_3$, g = 70·0 gr.

$t'_0 = 93{\cdot}5^0$ C $t_0 = 4{\cdot}65^0 = 94{\cdot}2^0$ C

0·7473	0·00235	93·0	3·69	0·96	408
1·2395	0·00389	92·2	3·09	1·56	402
3·1959	0·01002	89·5	0·88 = 4·05	3·77	376
3·9042	0·01224	89·5	3·35	4·47	366
5·3726	0·01685	88·0	1·95	5·87	349

Uwaga. Barwa roztworu brunatno-zielona. Po dojściu do 0·88° przesunąłem skalę termometru o 3·77°.

6. Chlorek antymonawy.

$Sb Cl_3$, M = 226·35 — $Sb Br_3$, g = 67·0 gr.

$t'_0 = 91{\cdot}5^0$ C $t_0 = 3{\cdot}21^0 = 94{\cdot}2^0$ C

0·3270	0·00216	91·0	2·61	0·60	278
0·8080	0·00533	90·0	1·76	1·45	272
1·5830	0·01044	89·0	0·47	2·74	263

7. Bromek bizmutu

$Bi Br_3$, M = 448·5 — $Sb Br_3$, g = 65·8 gr.

$t'_0 = 91{\cdot}2^0$ C $t_0 = 4{\cdot}98^0 = 94{\cdot}2^0$ C

0·6475	0·00219	91·2	5·58	+ 0·60	+ 278
1·1414	0·00387	91·5	6·04 = 1·67	+ 1·06	+ 274
1·6743	0·00567	92·0	2·26	+ 1·65	+ 290

m	n	t'	t	Δt	E

Uwaga. Bromek bizmutu roztwarza się w $SbBr_3$ powolnie, szybciej w wyższej temperaturze, roztwór posiada zabarwienie żółte, podobne jak czysty $SbBr_3$, lecz nieco intenzywniejsze. Temperaturę krzepnięcia czystego rozczynnika, jakoteż roztworu o stężeniu n = 0·00219 oznaczałem dwukrotnie: w obu razach otrzymałem rezultat zgodny do 0·005°. Po dojściu do temperatury 6·04 skalę termometru przesunąłem w dół o 4·37°.

8. Bromek cynowy

$SnBr_4$. M = 438·34 $SbBr_3$. g = 68·0 gr.

$t'_0 = 92·0°$ C $t_0 = 5·00° = 94·25°$ C

0·3831	0·00128	92·0	4·69	0·31	242
0·9642	0·00323	91·5	4·28	0·72	221
1·7578	0·00590	91·0	3·73	1·27	215
3·2314	0·01083	89·5	2·71	2·29	212
5·0582	0·01697	88·0	1·52	3·48	205

Uwaga. Wymrożony kilkakrotnie $SnBr_4$ — barwy nie posiadał, również nie zabarwiał $SbBr_3$.

Pierwsze trzy doświadczenia, dokonane z ciałami nieorganicznemi, miały na celu określenie normalnej drobinowej depresyi w bromku antymonawym. Średnia wartość stąd otrzymana wynosi E = 267, jeżeli do rachunku wciągniemy pomiary przy małem stężeniu — jak tego wymaga teorya — w danym przypadku poniżej n = 0·01. Zgodność oddzielnych pomiarów jest zupełnie zadowalająca mimo odmiennego charakteru chemicznego ketonów i węglowodorów. Wobec tego dalszych przykładów z ciałami organicznemi zaniechałem.

W celu łatwiejszego porównania rezultatów, pomiary z nieorganicznymi związkami zestawiłem krótko w następującą tablicę VI.

Tabl. VI.

	10^5n w 10^5.100 gr. $SbBr_3$	E = 267
$AsBr_3$	266 — 2491	177 — 169
AsJ_3	235 — 1685	408 — 349
$SbCl_3$	216 — 1044	278 — 263
$BiBr_3$	219 — 567	[+ 278] — [+ 290]
$SnBr_4$	128 — 1697	242 — 205

Podobnie jak w $SbCl_3$ widzimy tu wyjątkowo zwiększenie drobinowej depresyi AsJ_3. Ponieważ jest to również przypadek, w którym reakcya chemiczna nie jest wykluczoną, bardzo wątpliwem zdaje się być przypuszczenie, jakoby wyłącznie elektrolityczna dysocyacya była tu czynnikiem miarodajnym. Co do $BiBr_3$, podobnie jak co do $SbCl_3$ z $BiCl_3$, występuje nie obniżenie, lecz podwyższenie punktu krzepnięcia roztworu. $SbCl_3$ wykazuje natomiast normalną depresyę, w przypadkach zas $AsBr_3$ i $SnBr_4$ następuje widocznie częściowy rozdział pomiędzy obie fazy rozczynnika. O stanowczem więc stwierdzeniu dysocyacyi elektrolitycznej nie może być tu mowy.

Pomiary doświadczeń z bromkiem arsenawym.

Do doświadczeń brałem preparat $AsBr_3$ świeżo przedestylowany, a wykazujący t. w = 220° pod ciśnieniem 745 mm. Temperaturę krzepnięcia określiłem, porównywając dane termometru Bechmanna z termometrem normalnym o podziałce 0·1°, otrzymałem w ten sposób liczbę 31·0° C, jako przeciętną z kilku oznaczeń [1]). Rezultaty odpowiednich pomiarów zawiera tablica VII, a także VIII.

Tab. VII.

m	n	t'	t	Δt	E
		1. Bromek benzolu			
C_6H_5Br, M = 157				$AsBr_3$, g = 53·5 gr.	
		$t'_0 = 28{\cdot}0°$ C	$t_0 = 4{\cdot}81 = 31{\cdot}0°$ C		
0·2939	0·00350	27·5	4·08	0·73	209
0·5878	0·00700	27·0	3·36	1·45	207
1·1737	0·01397	26·0	2·12	2·69	193

Uwaga. Bromek benzolu użyty do doświadczeń świeżo przedestylowałem: t. w. 154·°5 pod ciśnieniem 748 mm.

[1]) Na oznaczenie punktu krzepnięcia $AsBr_3$ zwróciłem dlatego baczniejszą uwagę, że w podręczniku Dammera temperatura ta podana jest, jako leżąca pomiędzy 20—25° C.

m	n	t'	t	Δt	E
		2. Dwufenylometan.			
$(C_6H_5)_2CH_2$, M = 168				$AsBr_3$, g = 54·0 gr.	
		$t'_0 = 25·0°$ C	$t_0 = 4·80° = 31·0°$ C		
0·2214	0·00244	24·7	4·29	0·51	209
0·4430	0·00488	24·2	3·82	0·98	201
0·7755	0·00854	23·5	3·07	1·73	202
0·9989	0·01101	23·2	2·63	2·17	197
1·5596	0·01730	22·5	1·63	3·17	188
		3. Trójfenylometan			
$(C_6H_5)_3CH$, M = 244				$AsBr_3$, g = 53 gr.	
		$t'_0 = 26·0°$ C	$t_0 = 4·80° = 31·0°$ C		
0·4996	0·00386	24·9	3·99	0·81	210
0·9524	0·00736	24·0	3·40	1·40	190 (?)
1·2249	0·00947	23·7	2·85	1·95	206
1·4467	0·01120	23·5	2·65	2·15	191
1·9211	0·01487	23·0	1·98	2·82	189
		4. Benzofenon			
$(C_6H_5)_2CO$, M = 182				$AsBr_3$, g = 56·1 gr.	
		$t'_0 = 26·0°$ C	$t_0 = 4·83° = 31·0°$ C		
0·5545	0·00543	25·5	3·68	1·15	212
0·7101	0·00695	25·0	3·40	1·43	207
0·9185	0·00899	24·5	3·08	1·75	194
1·5285	0·01497	24·0	2·00	2·86	191
		5. Chlorek arsenawy			
$AsCl_3$, M = 181·4				$AsBr_3$, g = 54·3 gr.	
		$t'_0 = 26·5°$ C	$t^0 = 4·80° = 31·0°$ C		
0·3183	0·00323	25·5	4·00	0·80	247
0·6303	0·00640	25·0	3·29	1·51	236
1·3437	0·01364	23·5	1·79	3·01	228
2·0807	0·02112	22·5	0·24	4·56	216

m	n	t′	t	Δt	E
		6. Jodek arsenawy			
AsJ_3, M = 455·5				$AsBr_3$, g = 53·6 gr.	
		t'_0 = 26·0° C	t_0 = 4·80° = 31·0° C		
0·9458	0·00387	25·5	3·99	0·81	209
1·9178	0·00785	24·5	3·21	1·59	202
4·9453	0·09023	22·5	1·12	3·68	182
		7. Bromek antymonawy			
$SbBr_3$, M = 360				$AsBr_3$, g = 56·6 gr.	
		t'_0 = 26·0° C	t_0 = 4·82° = 31·0° C		
0·6818	0·00335	26·0	5·07	+ 0·25	+ 75
1·0090	0·00495	27·0	5·39	+ 0·57	+ 114
1·3552	0·00665	27·0	5·62	+ 0·80	+ 120
1·7400	0·00854	27·5	5·84	+ 1·02	+ 120
		8. Bromek cynowy			
$SnBr_4$, M = 438·34				$AsBr_3$, 9 = 55·4 gr.	
		t'_0 = 26·0° C	t_0 = 3·00° = 31·0° C		
0·3975	0·00164	26·0	2·66	0·34	208
0·7772	0·00320	25·5	2·36	0·64	200
1·5347	0·00632	25·0	1·75	1·25	198
2·8254	0·01163	24·5	0·87	2·13	183

Pierwsze cztery przykłady, dokonane ze związkami organicznymi, służą do obliczenia normalnej depresyi drobinowej. Zgodność oddzielnych pomiarów zupełna. Na podstawie tych rezultatów, uwzględniając jedynie wyniki otrzymane wobec nieznacznych stężeń, poniżej n = 0·01, otrzymujemy przeciętną wartość E = 206.

Tablica VIII (p. str. 30) zawiera zestawienie wyników z nieorganicznymi związkami.

Bromek cynowy i jodek arsenawy wykazują więc normalne obniżenie punktu krzepnięcia, natomiast bromek antymonawy daje jego podwyższenie. tworzy więc roztwór stały w skrzepłej fazie, analogicznie do $BiBl_3$ w $SbCl_3$ i $BiBr_3$ w $SbBr_3$. Nieco zwiększona depresya w $AsCl_3$ świadczyłaby o jego dysocyacyi, gdyby możność chemicznej reakcyi stanowczo wykluczoną była. Możliwem jest jednak, że i tu następuje częściowa wymiana bromu na chlor i to

drogą reakcyi pomiędzy jonami, sam bowiem $AsCl_3$ stopiowy — według Waldena (l. c.) — ulega, aczkolwiek w bardzo nieznacznym stopniu, dysocyacyi elektrolitycznej.

Tab. VIII.

	10^5n w 10^5.100 gr. $AsBr_3$	E = 206
$AsCl_3$	323 — 2112	247 — 216
AsJ_3	387 — 2023	209 — 182
$SbBr_3$	325 — 854	[+ 75] — [+ 120]
$SnBr_4$	164 — 1163	205 — 182

Pomiary doświadczeń z bromkiem cynowym.

Świeżo sprowadzony do doświadczeń tych preparat bromku cynowego posiadał brunatne zabarwienie (ślady bromu), dające się usunąć przez kilkakrotne wymrożenie. W ten sposób oczyszczony produkt bezbarwny poddałem destylacyi. Punkt wrzenia wynosił 205·5° C pod ciśnieniem 743 mm. Punkt krzepnięcia, oznaczony przez porównanie wskazań termometru Beckmanna z termometrem normalnym, odpowiadał 29·9° C. Ciekły bromek cynowy, w porównaniu do poprzednio badanych rozczynników, krzepnąc w warunkach doświadczeń, wydzielał powolniej kryształy, które zwykle osiadały grupami na ścianach naczynia i zwojach mieszadła. Kryształy te dochodziły rozmiarów 1—2 mm. i odznaczały się wykończeniem postaci (rombościanów?); drobnego osadu krystalicznego natomiast wypadało zwykle niewiele.

Tablica IX.

m	n	t′	t	Δt	E
1. Bromek etylenu.					
$C_2H_2Br_2$. = 188		(a)		$SnBr_4$, g = 62·2 gr.	
		$t_0' = 28·3°$ C	$t_0 = 4·61° = 29·9°$ C		
0·3332	0·00276	27·3	3·73	0·84	305
0·7517	0·00642	26·3	2·70	1·91	298
1·1686	0·00997	25·3	1·80	2·81	282

Uwaga. Przechłodzenie średnio 0·8° C.

m	n	t′	t	Δt	E
		(b)	$Sn\,Br_4$, g = 62·1 gr.		
		$t_0' = 28·8°$ C	$t_0 = 4·71° = 29·9°$ C		
0·3146	0·00269	27·8	3·88	0·83	308
0·7304	0·00626	26·8	2·78	1·93	308
1·1559	0·00990	25·8	1·88	2·83	286
1·5536	0·01331	25·0	1·17	3·54	266

Uwaga. Przechłodzenie średnio 0·5° C.

		(c)	$Sn\,Br_4$, g = 62·0 gr.		
		$t_0' = 29·5°$ C	$t_0 = 4·66_0 = 29·9°$ C		
0·3190	0·00274	28·5	3·82	0·84	307
0·6359	0·00545	28·0	3·01	1·65	303
0·9568	0·00821	27·2	2·27	2·39	291

Uwaga. Przechłodzenie średnio 0·2° C.

2. Benzol.

$C_6\,H_6$, M = 78 $Sn\,Br_4$, g = 63·75 gr.

		$t_0' = 29·5°$ C	$t_0 = 4·615^v = 29·9°$ C		
0·3208	0·00645	27·5	2·63	1·985	308
0·5640	0·01135	25·8	1·51	3·105	286
0·7020	0·01412	25·0	0·76	3·855	273

Uwaga. Przechłodzenie średnio 0·4° C. Użyty benzol — 4-krotnie wymrożony.

3. Benzofenon.

$(C_6\,H_5)_2\,Co$, M = 182 $Sn\,Br_4$, g = 61·1 gr.

		$t_0' = 29·4°$ C	$t_0 = 4·65° = 29·9°$ C		
0·7515	0·00676	27·3	2·54	2·11	312
1·1025	0·00991	26·2	1·83	2·82	284

Uwaga. Przechłodzenie średnio 0·3° C.

4. Dwufenylometan.

$(C_6\,H_5)_2\,C\,H_2$, M = 168 $Sn\,Br_4$, g = 65·65 gr.

		$t_0' = 28·8°$ C;	$t_0 = 4·61° = 29·9°$ C		
0·4400	0·00398	28·3	3·39	1·22	306
0·6623	0·00600	27·2	2·82	1·79	298
1·1045	0·01001	25·8	1·73	5·98	298

m	n	t′	Δt	t	E

5. Chlorek antymonowy.

$Sb Cl_3$, M = 226·35 — $Sn Br_4$, g = 58·5 gr.

$t_0' = 26·5^0$ C, $t_0 = 4·72^0 = 29·9^0$ C

0·5073	0·00383	24·5	2·35	2·37	619

$Sn Br_4$, g = 65.9 gr.

$t_0' = 26·5_0$ C, $t_0 = 4·72^0 = 29·9_0$ C;

1·1315	0·00766	23·0	0·42	4·30	561

6. Bromek antymonawy.

$Sb Br_3$, M= 360 — $Sn Br_4$, = 52·2 gr.

$t_0' = 26·0^0$ C, $t_0 = 4·755 = 29·9^0$ C

0·4632	0·00246	25·5	3·985	0·770	313
0·6262	0·00333	25·0	3·725	1·030	309
0·9675	0·00515	24·5	3·27	1·485	288
1·4376	0·00765	23·5	2·81	1·945	254 (?)
2·1066	0·01121	23·5	2·79	1·965	
2·6733	—	23·5	2·90	1·855	

Uwaga. Po opadnięciu termometru do 2·81°— dalsze porcye $Sb Br_3$ nie wywoływały obniżenia,—roztwór stał się nasyconym. Stężenie odpowiadające punktowi krzepnięcia 2·80° wynosi $n = \frac{\Delta t}{E} = \frac{1·95}{305} = 0·0064$, t. j. w 100 gr. rozczynnika $Sn Br_4$ rozpuszcza się w 27·9° C około 2·30 gr. $Sb Br_3$.

Porównywając zebrane rezultaty, stwierdzić przedewszystkiem wypada zupełną zgodność wyników doświadczeń z ciałami organicznemi. Pomiary te starałem się wykonać z największą dokładnością, mając na względzie sprawdzenie niezgodnych rezultatów, jakie rozczynnik ten według doświadczeń Raoult'a i Garellego[1]) wykazywał. Dlatego też badał tem właśnie te ciała, które w pomiarach tych autorów wykazały najdalej idące różnice, a ze względu na swój skład chemiczny — reakcyi chemicznej z rozczynnikiem nie powinny były dawać, ani też ulegać jakiejkolwiekbądź dysocyacyi. Ponieważ wyniki odpowiednich pomiarów dały liczby wogóle wyższe od liczb Garellego o mniej więcej 10%, doświadczenie z bromkiem etylenu,

[1]) Garelli: Il bromuro stanico come solvente etc. Gazz. Chim. Ital. 28 II. (1898).

badanym również przez Garellego powtórzyłem trzykrotnie, zmieniając tylko stopień przechłodzenia w powyżej podanych granicach (vid. tablice IX). Za każdym jednak razem otrzymywałem ten sam prawie rezultat liczbowy. z którego przedewszystkiem wywnioskować można, że wielkość drobinowego obniżenia spada szybko wraz ze wzrostem stężenia roztworu, co również powtarza się wyraźnie i w reszcie doświadczeń. Ta właśnie okoliczność tłumaczy poniekąd pozorną niezgodność dawnych pomiarów Garellego i Raoult'a z obecnymi. Garelli, obliczając średnią wartość depresyi drobinowej $Sn Br_4$: E=280, wyłącza z rachunku pomiary z benzolem, które zgodnie z pomiarami Raoult'a dały w obec stężenia n = 0·0107 liczbę E = 247, inne zaś doświadczenia przeprowadza z roztworami przeważnie o wyższym stopniu stężenia, niż to było w moich doświadczeniach. Tymczasem, jak wiadomo, teoretyczne wzory, służące tu do obliczeń, wyprowadzone zostały jedynie co do bardzo rozcieńczonych roztworów. Przytem wyniki jego doświadczeń, wykonanych z tem samem ciałem, wykazują różnice dochodzące nieraz do 10% (bromek etylenu), co jedynie brakiem należytej dokładności w przeprowadzeniu pomiarów objaśnić chyba można. — W obliczeniach nie uwzględniono również wyników otrzymanych z jodem, który w stężeniu n = 0·0011 dał liczbę 309·7. Zdaniem naszem jednak właśnie ten wynik doświadczenia był jedynie dobry. Obliczając więc średnią wartości depresyi drobinowej, uwzględniłem jedynie liczby, otrzymane z najbardziej rozcieńczonymi roztworami, mniej więcej w stężeniach mniejszych od n=0·007. Obrachowana w ten sposób średnia wartość E wynosi 305.

Z nieorganicznych połączeń badałem jedynie chlorek i bromek antymonawy. Pierwszy z nich wykazuje depresyę anormalnie podwyższoną, prawdopodobnie również wskutek reakcyi chemicznej [1]) natomiast $Sb Br_3$ zachowuje się zupełnie normalnie, a więc nie ulega dysocyacyi, reakcyi chemicznej bowiem przypuszczać tu zgoła nie można. Ponieważ K Br w bromku cynowym nie roztwarza się nawet w temperaturze wrzenia $Sn Br_4$, a inne typowe elektrolity podo-

[1]) Mniej prawdopodobną, aczkolwiek nie wykluczoną bezwzględnie, zdaje się być reakcya wymiany z $Sn Cl_4$, którego E Garelli znalazł = 441 do 396. W przypadku tym, jak i w podobnych analogicznych przypadkach z $Sb Cl_3$, $Sb Br_3$, i $As Br_3$, jako rozczynnikach, bardziej stanowczą odpowiedź możnaby było dać jedynie na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego tych roztworów w porównaniu do przewodnictwa czystego rozczynnika.

bnież się zachowują, zmuszony byłem na tych doświadczeniach pomiary z bromkiem cynowym zakończyć.

Przechodzę do opisu kalorymetrycznych pomiarów ciepła topnienia badanych rozczynników.

Oznaczenie ciepła topnienia $SbCl_3$ i $SbBr_3$.

Metoda, którą posługiwałem się w tych doświadczeniach, polegała na określeniu ciepła topnienia z różnicy efektów termicznych tej samej przemiany, dokonanej z badanem ciałem raz w stanie stałym, drugi raz w stanie płynnym (przechłodzonym). W ten sposób unikałem zbędnego dla mych celów oznaczenia ciepła właściwego w stanie płynnym i ciekłym w pobliżu punktu krzepnięcia. Na podstawie próbnych doświadczeń przekonałem się, że najbardziej odpowiednią reakcyą, która w tym celu zużytkowaną być może, jest proces roztwarzania się badanych chlorków i bromków w stężonym kwasie chlorowodorowym, względnie bromowodorowym. Przemiana ta przebiega stosunkowo szybko i daje dość znaczny efekt termiczny. Pierwsze jednak pomiary, dokonane w naczyniu szklanem, służącem jako właściwy kalorymetr, nie wypadły dość zgodnie, co jednak przypisać należy z jednej strony złemu przewodnictwu szkła, z drugiej zaś niekorzystnemu stosunkowi pomiędzy pojemnością cieplną kalorymetru, a pojemnością cieczy kalorymetrycznej. W braku odpowiedniego naczynia platynowego, najbardziej właściwego do robót ze stężonymi kwasami, zmuszony byłem użyć kalorymetru srebrnego, co znowu ograniczało zakres zamierzonych pomiarów; bromki bowiem arsenu i cyny, roztworzone w kwasie solnym, strącają metal na ścianach naczynia. Również użycie bromowodoru okazało się niemożliwe, ze względu na stosunkowo wyraźne działanie kwasu tego na srebro. Tym sposobem ostateczne rezultaty, jakie otrzymałem, odnoszą się jedynie do $SbCl_3$ i $SbBr_3$[1]).

Wykonanie odpowiednich pomiarów przeprowadziłem w zwykły, powszechnie używany sposób. Badane ciała umieszczałem w cienkich kulkach szklanych, które następnie czas dłuższy (około 1 godziny) ogrzewałem w termostacie wodnym, nastawionym na temperaturę nieco niższą od temperatury krzepnięcia danego związku. Kulki te wraz z rurką, w której były zawieszone podczas ogrzewania w ter-

[1]) Doświadczenie z $AsBr_3$, przeprowadzone w szklanym kalorymetrze, nie mogły dać pewnych wyników także i z tego względu, że efekt cieplny w przypadku ciała skrzepniętego wynosił zaledwie 0·14° C.

mostacie, przenosiłem szybko nad otwór kalorymetru i możliwie szybko wyrzucałem z rurki do cieczy kalorymetrycznej. Sam kalorymetr mieścił się w obszerniejszem naczyniu cynkowem, a to ostatnie w bardziej jeszcze obszernem blaszanem naczyniu zewnętrznem, o podwójnych ścianach wypełnionych wodą. W razie trwania doświadczenia dłużej nad jednę minutę — oznaczałem szybkość zmiany temperatury przez promieniowanie i odnośną poprawkę wprowadzałem do rachunku. Kulki rozbijałem końcem termometru, który służył zarazem jako mieszadło. Termometr posiadał podziałkę na $^1/_{50}$ stopnia. Kilkakrotnie przekonałem się, że nastawianie termostatu na temperaturę zbyt blizką punktu topnienia danego ciała, prowadziło do niezgodnych oznaczeń, mimo że badane ciała, chroniąc najstaranniej od dostępu wilgoci, destylowałem przed umieszczeniem w kulkach. Przechłodzenie o 1^0—2^0 okazało się najbardziej odpowiednie. Roztwór chlorowodoru brałem o stężeniu 1 mola H Cl na 10 molów wody. Roztwór tego stężenia posiada według J. Thomsena ciepło właściwe 0·749 kal. Stężenie oznaczałem zapomocą areometru, na podstawie odpowiednich tablic.

Otrzymane z doświadczeń tych wyniki mieszczą się w tablicy X, której odpowiednie rubryki oznaczają, co następuje:

g — ilość gramów roztworzonego ciała,
K — równoważnik wodny, t. j. całkowitą pojemność cieplną cieczy kalorymetrycznej (HCl) naczynia i termometru,
k — pojemność cieplną szkła kulki,
T — temperaturę, do której kulki były w termostacie ogrzane,
t_0 — początkową temperaturę kalorymetru, w chwili wrzucania kulki,
t — końcową jego temperaturę,
q_1, q_2 — ciepła przemiany w kaloryach obliczone na 1 gr. ciała w stanie przechłodzonym, względnie w stanie skrzepłym,
c — ilość gramów HCl, przypadająca na 1 gr. ciała roztworzonego.

Tablica X.

Chlorek antymonawy.

1.

Kalorymetr szklany, wagi 80·4 g, wartość kalorymetryczna 15·276 kal. gramowych.

g	c	K	k	T	t_0	t	q.
7·2250	37·9	216·320	0.1396	72·0°	18·78°	20·21°,	$q_1 = 41·85$
7·4520	37·9	221·565	0·3050	72·0°	19·24°	20·26,	$q_2 = 28·29$
							$w = 13·56$

2.

g	c	K	k	T	t_0	t	q
7·7880	30·4	186·916	0·1064	72·0°	20·04	21·79	$q_1 = 41·34$
12·3480	30·4	295·718	0·2793	72·0°	19·93	21·17	$q_2 = 28·56$
							w = 12·78

3.

Kalorymetr srebrny, wagi 98·28 gr., wartość kalorymetryczna 5·611 kal. gramowych.

7·5923	22·7	135·640	0·1532	72·0	20·807	23·153	$q_1 = 40·93$
8·1686	22·7	146·672	0·1726	72·0	19·577	21·149	$q_2 = 27·15$
							w = 13·78

Bromek antymonawy.

Kalorymetr srebrny, wagi 98·28 gr, wartość kalorymetryczna 5·611 kal. gramowych.

1.

7·3800	26·2	151·940	0·1337	93·2°	19·779	20·751	$q_1 = 18·70$
10·2201	16·9	136·560	0·1453	93·2°	20·238	20·968	$q_2 = 8·72$
							w = 9·98

2.

10·3907	16·9	138 633	0·1615	93·2°	20·453	21·943	$q_2 = 18·81$
12·5852	14·7	145·700	0·1589	93·2°	18·690	19·577	$q = 9·34$
							w = 9·47

Z wyników tych otrzymujemy, jako wartości średnie, następujące wielkości ciepła topnienia:

$Sb Cl_3$ — w = 13·37 kal. gramowych,

$Sb Br_3$ — w = 9·73 kal. gramowych,

Podstawiając liczby te we wzór van't Hoffa, znajdujemy odpowiednie obniżenia drobinowe, które w porównaniu z wynikami otrzymanymi metodą kryoskopijną przedstawiają się, jak następuje:

Tablica XI.

	t krzepnięcia	M	E kryosk.	E kalor.
$Sb Cl_3$	73·2°	226·65	184	177
$Sb Br_3$	94·2°	360·18	267	274
$As Br_3$	31·0°	314·89	206	—
$Sn Br_4$	29·9°	437·95	305	259[1])

[1]) Obliczona na podstawie danych Berthelot'a, Thermochimie II. 156, (1897), określających w = 7·07 Kal. gramowych a t. k. bromku cynowego = 25° C.

Wobec trudności, jakie dokładne oznaczenie tak stosunkowo małych ilości ciepła przedstawia, wynik ten można uważać jako zadowalający, natomiast niezgodność rezultatów z $SnBr_4$ przekracza znacznie granicę błędu doświadczalnego, gdy bowiem różnica obu pomiarów z $SbCl_3$ i $SbBr_3$ nie przekracza 4%. z bromkiem cynowym wynosi 15%. Ze względu na zgodność obu rodzajów pomiarów w mych doświadczeniach i stosunkowo znaczną dokładność pomiarów kryoskopijnych, ośmielam się przypuszczać, że liczba 7·07, podana przez Berthelota na ciepło topnienia $SnBr_4$ jest stosunkowo za duża.[1])

Ogólne zestawienie otrzymanych rezultatów. Wnioski:

Na podstawie wyników, szczegółowo powyżej rozpatrzonych przy każdem z badanych ciał, jesteśmy obecnie w możności streścić ostateczny rezultat dokonanych badań w postaci następujących wniosków:

1. W braku odpowiednich elektrolitów rozpuszczalnych w badanych rozczynnikach, stanowcze stwierdzenie dysocyacyi ciała roztworzonego i oznaczenia jej stopnia dało się dokładnie przeprowadzić z KCl i $HgCl_2$ w $SbCl_3$, gdzie możność jakiejkolwiek reakcyi wymiany pomiędzy obu ciałami jest wykluczona. Mniej pewny jest wniosek, że $AsCl_3$ w $AsBr_3$ ulega również dysocyacyi, reakcya bowiem częściowej wymiany jest tu również możliwa.

2. Obserwowane w kilku innych przypadkach zwiększenie depresyi drobinowej nie pociąga za sobą koniecznie wniosku, jakoby w przypadkach tych miarodajnym czynnikiem była jedynie dysocyacya elektrolityczna, przeciwnie, — wobec tego — że przypadki takie istnieją właśnie tam, gdzie możność reakcyi wymiany nie jest wykluczoną, bardziej prawdopodobnem staje się przypuszczenie, że reakcya taka istotnie się odbywa. Czy jednak powstały produkt reakcyi sam znowu nie ulega częściowej dysocyacyi, o tem naturalnie wyniki pomiarów kryoskopijnych nic powiedzieć nie mogą.

[1]) Sprawdzenie tej kwestyi wymagałoby bardziej dokładnych pomiarów kalorymetrycznych, czego dla braku odpowiednich środków wykonać obecnie nie mogłem. Nadmienię, że podobna niezgodność istniała do niedawna co do naftaliny i dwufenyloaminy, dzięki jednak bardzo dokładnym pomiarom Stillmanna i Swaina (Z. f. ph. Ch. 29,704) usuniętą całkowicie została. Okazało się przytem, że dawniejsze pomiary kalorymetryczne Batellego podawały liczby o 15% za małe.

Z tej więc przyczyny nie można dać tu stanowczej odpowiedzi co do istnienia sprawności jonizacyjnej w szeregu badanych rozczynników. Jeżeli jednak zdolność ta istnieje, to jest ona ograniczona wyjątkowo do bardzo nielicznych przypadków. Pomiary przewodnictwa elektrolitycznego mogłyby kwestyę tę pewniej rozstrzygnąć, aczkolwiek nie mogą i one dać podstawy do obliczenia stopnia dysocyacyi, dopóki nie jest wiadome, które mianowicie ciało ulega rozszczepieniu na jony[1]).

3. Na podstawie pomiarów kryoskopijnych, a po części i kalorymetrycznych, określone zostały stałe drobinowych depresyi E, $SbCl_3$, $SbBr_3$, $AsBr_3$ i $SnBr_4$ (tab. XI), z możliwą w tych warunkach dokładnością. Są to liczby najwyższe w szeregu zbadanych pod tym względem rozczynników zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Charakterystycznym objawem jest tu pewnego rodzaju równorzędność w liczbowych wartościach ciężarów i depresyi drobinowych.

4. Do niezbyt licznych znanych przykładów podwyższenia punktów krzepnięcia (Nernst, Th. Chem. III. Auf. 170) roztworu wskutek tworzenia się t. z. roztworu stałego, badanie niniejsze dodaje trzy przypadki: $BiCl_3$ w $SbCl_3$, $BiBr_3$ w $SbBr_3$ i $SbBr_3$ w $AsBr_3$. Objawia się tu przytem pewnego rodzaju prawidłowość, mianowicie ta, że tylko sole metalu o większym ciężarze atomowym tworzą roztwór stały z analogiczną solą metalu lżejszego. Prawdopodobnie więc i $BiBr_3$ w $AsBr_3$ tężsamą własność okaże.

Tem krótkiem zestawieniem otrzymanych z pracy niniejszej wyników, kończę opis badań kryoskopijnych. Aczkolwiek zebrany materyał nie dostarczył stanowczych danych do stwierdzenia, o ile hypoteza Brühla zgadza się z faktami, wykazał jednak, że w badanych ciałach związek pomiędzy sprawnością jonizacyjną a chemicznym charakterem rozczynnika wybitnie nie występuje, a jedynie ogranicza się do paru wyjątkowych przykładów. Na zakończenie dodam wreszcie, że w celu dalszego wyjaśnienia tej kwestyi i wogóle dokładniejszego poznania innych własności powyższych roz-

[1]) Walden (l. c). w badaniach swych nad przewodnictwem w $AsCl_3$, PCl_3 i t. d. używał przeważnie jodków zasad organicznych w rodzaju $(C_2H_5)_4NJ$ i w tych właśnie przypadkach spostrzegał największe stosunkowo podwyższenie przewodnictwa. Na podstawie tych pomiarów nie możemy jednak wnioskować, jaki rodzaj jonów w grę tu wchodził, ponieważ możność reakcyi wymiany w danym przypadku również nie jest wykluczona.

czynników, zamierzam w dalszym ciągu zbadać zarówno ich zdolność dyelektryczną, jak i przewodnictwo elektrolityczne.

Pracę niniejszą wykonałem wyłącznie środkami II Pracowni Chemicznej, zawdzięczając to wysokiej uprzejmości jej Szefa, prof. J. Schramma, który mi ze środków tych korzystać pozwolił. Niech mi będzie wolno wyrazić mu za to moją głęboką wdzięczność.

II. Pracownia Chem. Uniwersytetu Jagiellońskiego,
grudzień 1900.

Studya dynamiczne
nad bromowaniem ciał aromatycznych.

Przez

L. Brunera.

(Wniesiono na posiedzeniu 7. stycznia 1901. r.; ref. czł. E. Bandrowski).

Wstęp.

W ostatnich czasach metody dynamiki chemicznej są często stosowane do zagadnień chemii organicznej. Dość wymienić np. prace Hantzscha nad przemianą aldoximów na sinki rodników alkoholowych [1]), H. Goldschmidta — nad przemianą dwuazoamidobenzolu na amidoazobenzol [2]), Niementowskiego i Roszkowskiego — nad diazotowaniem aniliny [3]), V. Meyera, Mienszutkina i ich uczniów — nad tworzeniem się eterów i estrów [4]), Hollemana — nad powstawaniem izomerów w reakcyach organicznych [5]) i wiele innych. Jak już z tego pobieżnego zestawienia widoczna, bardzo różnorodne zjawiska dają się badać zapomocą metod dynamicznych; mimo to jednak brak jest prac nad najważniejszemi i najprostszemi reakcyami organicznemi, np. nad działaniem chlorowców, nad nitrowaniem i t. d. Jedyne systematyczne badania pod tym właśnie względem pochodzą jeszcze od Lothara Meyera i jego uczniów. Z pracowni tego uczonego wyszła obszerna praca, wykonana wspólnie

[1]) Zeitschrift f. phys. Ch. 13, 509.

[2]) Ber. Deut. Ch. Gesell. 29, 1369.

[3]) Rozprawy Akademii Umiejęt. w Krakowie 1897.

[4]) Zeitschrift f. phys. Ch. — passim.

[5]) Zeitsch. f. phys. Ch. 31, 79. Recueil des travaux Ch. des Pays Bas 1899—1900 passim.

z J. Giersbachem i A. Kesslerem nad nitrowaniem benzolu [1]); dwie rozprawy uczniów jego: A. Page'a „O chlorkach metali jako przenośnikach chloru“ [2]) i E. Scheufelena — „Sole żelaza jako przenośniki bromu“ [3]) — są jedynemi pracami, czysto jakościowemi jednak, nad działaniem chlorowców na ciała aromatyczne i obecności katalizatorów [4]).

W pierwszej części pracy niniejszej postanowiłem zbadać z punktu widzenia dynamiki chemicznej reakcyę bromowania najważniejszych ciał aromatycznych, a to ażeby oznaczyć ilościowo: 1) wpływ grup podstawiających w rdzeniu benzolowym na szybkość bromowania, 2) dzielność katalityczną najważniejszych przenośników bromu, 3) wpływ stężenia bromu i stężenia katalizatora. Reakcya bromowania, wiodąca do produktów bardzo ważnych przy dalszych syntezach organicznych, nadaje się stosunkowo dobrze do pomiarów dynamicznych, przebiega bowiem w jednym kierunku prawie bez ubocznych reakcyi i daje się łatwo badać analitycznie, gdyż ubywanie bromu jest bezpośrednio miarą postępu reakcyi.

W drugiej części swej pracy podaję pomiary stosunkowej szybkości bromowania takich ciał organicznych, które bromują się „natychmiastowo“, dla których więc czasu trwania reakcyi badać pojedynczo niepodobna.

Część pierwsza.

1. Wpływ grup podstawiających na szybkość bromowania.

Benzol i główne jego pochodne, jak wiadomo, bromują się z nader rozmaitą szybkością. Wstąpienie w rdzeń grupy wodorotlenowej lub amidowej niezmiernie przyspiesza szybkość reakcyi: fenol, anilina i ich pochodne nawet w rozczynach rozcieńczonych bromują się natychmiastowo z wydzieleniem znacznej ilości ciepła i szybkość tej reakcyi porównywać się daje tylko z szybkością reakcyi jonowych (p. część II). Natomiast obecność grupy nitrowej

[1]) Zeit. f. phys. Ch. 2, 676.

[2]) Lieb. Ann. 225, 196.

[3]) Lieb. Ann. 231, 152.

[4]) Wymienić jeszcze należy prace Hella i Urecha (Ber. Deut. Ch. Gesell. 13, 531, 13, 1687) które ściągają się jednak wyłącznie do ciał tłuszczowych.

tak znacznie zmniejsza szybkość bromowania, że np. nitrobenzol w temperaturze 25° wcale się nie bromuje i potrzeba najsilniejszych katalizatorów, żeby atomy bromu wprowadzić do rdzenia. Dwie grupy nitrowe w położeniu *meta* hamują zupełnie, nawet w obecności katalizatorów, reakcyę bromowania i brom odczepia je przed zastąpieniem atomów wodoru [1]). Pośrodku między tymi dwoma krańcami stoi sam benzol, jego pochodne chlorowcowe, kwas benzoesowy. Dla pomiarów spółczynników szybkości ograniczyłem się więc do benzolu, chloro- i bromobenzolu

Metoda doświadczeń pozostała bez zmiany ta sama, której używałem i opisałem już poprzednio w swej przedwstępnej pracy nad bromowaniem benzolu [2]). W cienkich zatopionych kuleczkach odważałem brom w ilości 1—2 gr. i kuleczki te umieszczałem w probówkach długich na 20 cm; płyny przeznaczone do bromowania wprowadzałem zapomocą pipet podzielonych na $^1/_{100}$, a w niektórych przypadkach na $^1/_{20}$ cm^3. Zatopiwszy probówkę, przez wstrząśnienie rozbijałem kulkę z bromem, probówkę zanurzałem w termostacie i od chwili tej liczyłem czas trwania reakcyi. Po stosownym przeciągu czasu analizowałem zawartość probówki w ten sposób, że otwierałem ją nad małym płomykiem, poczem zanurzałem koniec jej do stężonego rozczynu jodku potasowego: brom, który nie wszedł był jeszcze w reakcyę, wydziela wtedy równoważną ilość jodu, rozpuszczającego się w jodku potasowym. Tę ilość jodu miareczkowałem, jak zwykle, tiosiarkanem sodowym i $^1/_{10}$ normalnym rozczynem jodu. Obecność bromowodoru, który powstaje podczas reakcyi, nie stanowi przeszkody do użycia tiosiarkanu, jak tego dowodzą liczby, które przytoczyłem w poprzedniej swej rozprawie [3]), analizując tą samą metodą odważone ilości bromu w obecności kwasu bromowodorowego. Przyczyna tego leży oczywiście w tem, że działanie kwasu na tiosiarkan nie jest natychmiastowe i jak w danym przypadku odbywa się daleko wolniej, niż działanie jodu na tiosiarkan podczas miareczkowania.

Ubytek bromu oznaczony opisanym powyżej sposobem, uważałem za miarę postępu reakcyi, gdyż ta odbywa się z dostateczną ścisłością według wzoru np.:

---

[1]) Kerrow. Berich. d. Deut. Ch. Gess. 24, 2939.

[2]) Rozprawy Akad. Um. w Kr. Rocznik 39, rok 1900.

[3]) Uwagi dynamiczne nad bromowaniem benzolu. Rozp. Ak. Um. Rocznik 39, r. 1900.

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$$
$$C_6H_5Br + Br_2 = p.\ C_6H_4Br_2 + HBr$$
$$C_6H_5NO_2 + Br_2 = m.\ C_6H_4NO_2.Br + HBr.$$

skoro, jak w moich doświadczeniach, ciało organiczne poddane bromowaniu użyte jest w nadmiarze.

Wszystkie doświadczenia przeprowadzałem w temperaturze 25°, przyjętej powszechnie za temperaturę normalną badań dynamicznych. Do utrzymania stałej temperatury używałem zwykłego Ostwaldowskiego termostatu [1]).

Przygotowanie preparatów. Brom kupny od Kahlbauma, zawierający tylko ślady chloru i drobną ilość domieszek nielotnych, rozpuściłem według Stasa [2]) w stężonym rozczynie bromku potasowego i poddałem ten roztwór powolnej dystylacyi. Chcąc uniknąć użycia korków, destylowałem z retorty, której długą szyjkę umieściłem w rurze chłodnicy, zatknąwszy szczelnie szpary watą szklaną. Można w ten sposób, bez naczyń wyłącznie szklanych z jednej sztuki, przekroplić brom prawie bez straty. Przekroplony wilgotny brom osuszałem zapomocą P_2O_5 i BaO. Osuszony brom jeszcze dwukrotnie krystalizowałem w mieszaninie oziębiającej. Preparat w ten sposób otrzymany nie wykazywał już obecności chloru i ulatniał się w zwykłej temperatarze całkowicie. Tak skrupulatne oczyszczanie bromu nie jest jednak ściśle niezbędne, gdyż doświadczenia powtórzone następnie z bromem kupnym, raz krystalizowanym, dały liczby zupełnie identyczne z temi, które otrzymano przedtem z bromem oczyszczanym, jak powyżej.

Pozostałe preparaty (benzol, bromobenzol, nitrobenzol, anilina) z fabryki Kahlbauma poddawałem, po osuszeniu $CaCl_2$, dwukrotnej destylacyi i tylko środkowych frakcyi używałem do doświadczeń.

Wzór użyty do obliczeń. Jeśli bromować benzol — i tak samo oczywiście każde z jego pochodnych — w ilościach równoważnych, to, jak pokazałem w poprzedniej swej pracy i jak to łatwo zresztą przewidzieć można, otrzymuje się wyniki. które żadnemu z wzorów dynamiki chemicznej odpowiadać nie mogą i o obrachowaniu współczynników szybkości reakcyi mowy być nie może.

---

[1]) W. Ostwald. Hand- und Hilfsbuch physico-chemischer Messungen. Str. 70.

[2]) P. Bender. Chemische Präparatenkunde T. I, str. 105.

Zmienia się bowiem ciągle środowisko, wskutek tworzenia się produktów reakcyi, oraz koncentracya reagujących ciał; oba te wpływy powodują gwałtowny spadek szybkości reakcyi. Oczywiście im większy nadmiar ciała bromowanego (benzolu, bromobenzolu itd.) weźmiemy, tym środowisko mniejszej ulegać będzie zmianie — zbliżamy się więc do warunków, w których wzory dynamiki chemicznej mogą mieć wartość. Przeważną część doświadczeń wykonywałem więc w mieszaninach złożonych wedle wzorów: $Br_2 + 3C_6H_6, Br_2 + 3C_6H_5Br, Br_2 + 3C_6H_5NO_2$. Obrachowane współczynniki szybkości tych wypadków wykazują znaczniejsze nieraz wahania, zwłaszcza w porównaniu z najprostszymi przykładami badań dynamicznych. Lepszą zgodność łatwo osiągnąć można — jakto z tablic następnych widoczna będzie — jeśli użyć większego jeszcze nadmiaru benzolu, np. 5 lub 10 równoważników na jeden równoważnik bromu. Pozostałem jednak głównie przy 3 równoważnikach, nie chcąc daleko odstępować od warunków, w jakich zwykle bromuje się w technice preparacyjnej. Nie miałem bowiem na celu zastosowywać doświadczenia do warunków najdogodniejszych pod względem teoretycznym, ale naodwrót stosowałem teoryę do warunków zwykle używanych przy bromowaniu.

W poprzedniej swej pracy zaznaczyłem był już, że w takim przypadku najlepiej odpowiada przebiegowi reakcyi współczynnik obrachowany według wzoru reakcyi dwudrobinowej:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2$$

czyli po scałkowaniu

$$k_2 = \frac{x}{t.(a-x)\,a}.$$

To znaczy. że bromowanie w rozczynach benzolu i bromobenzolu odbywa się tak. jak gdyby z drobin ciała bromowanego jedna tylko wchodziła w reakcyę, a pozostałe zachowywały się wyłącznie, jako rozpuszczalnik. W przeciwnym bowiem razie, wobec nadmiaru ciała bromowanego, wzór winienby się zbliżać do wzoru reakcyi jednodrobinowej:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)$$

czyli po scałkowaniu

$$k_1 = {}^1/t \; log \frac{a}{a-x}$$

Wzór reakcyi dwudrobinowej bowiem, gdy niejednakowa liczba równoważników wchodzi w reakcyę

$$\frac{dx}{dt} = k_2' (a-x)(b-x)$$

i po scałkowaniu

$$k_2' = \frac{1}{(a-b).t} ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

daje wobec stosunku równoważników $b:a = 3$ wielkości k_2' różne od wielkości k_1 wzoru jednodrobinowego o 6%; wobec $b:a = 10$ różnica k_2' i k_1 nie przenosi 2%, i odróżnić wtedy reakcyę dwudrobinową od jednodrobinowej nie podobna [1]). Z powodu, że w doświadczeniach moich wahania wielkości k przekraczają nieraz znacznie 6%, nie obliczałem żmudnych rachunkowych wzorów $k_2' = \frac{1}{(a-b)\,t} ln. \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$, ale poprzestawałem na obrachowaniu prócz stałej dwudrobinowej k_2 też i stałej k_1 według wzoru jednodrobinowego $k_1 = {}^1/t \; log \frac{a}{a-x}$. Jak widać ze wszystkich przytoczonych poniżej tablic, gdzie obie wielkości k_1 i k_2 są wyliczone, wielkości k_1 zmniejszają się systematycznie, podczas gdy wielkości k_2 ulegają tylko nieprawidłowym wahaniom koło pewnej przeciętnej, lub wykazują w porównaniu z wielkościami k_1 nieznaczny tylko spadek, zwłaszcza wskutek zachodzącej przy reakcyi zmiany środowiska. Świadczy to, że reakcya w żadnym razie nie odbywa się według wzoru jednodrobinowego.

Według tego wzoru nie odbywa się ona nawet wtedy, skoro bromomujemy w rozczynie $Br_2 + 10C_6H_6$: nawet wobec tak znacznego nadmiaru benzolu reakcya odpowiada bardzo dokładnie wzorowi dwudrobinowemu. Obecność katalizatora, który do doświadczeń w takiem rozcieńczeniu jest niezbędny, gdyż inaczej bromowanie szłoby zbyt powolnie, na typ reakcyi wpływać nie może [2]).

---

[1]) P. Ostwald. Lehrbuch der Allgemeinn Chemie II. 2. Th. str. 230.

[2]) P. Ostwald. Lehrbuch d. All. Chemie II. 2. Th. str. 262.

Tablica I.

$Br_2 + 10\,C_6H_6$. Katalizator: Jod.

Pro 1 gr. Br — 5·52 cm³ benzolu [1]), 0·160 gr. Jodu: t — oznacza doby

t	a	x	$x^0/_0$	$k_1 = {}^1/_t \log \frac{a}{a-x}$	$k_2 = \frac{1}{t}\frac{x}{(a-x)a}$
$^1/_4$	0·647	0·197	30·5	0·6320	1·756
$^5/_{12}$	0·976	0·475	48·7	0·5916	2 278
$^2/_3$	0·918	0·530	57·7		2·046
1	0·811	0·552	68·6	0·5031	2·183
$^5/_4$	0·860	0·629	73·1	0·4564	2 174
2	0·897	0 754	84·1	0·3993	2·644
$^{29}/_{12}$	0·895	0·766	85·58	0·3480	2·455
3	1·008	0·887	88·00	0·3069	2·444
5	1·130	1·043	92·30	0·2227	2·398
				Przeciętnie	2·264

Podczas gdy wielkości k_1 zmniejszają się prawie trzykrotnie, stałość wielkości k_2 od razu rzuca się w oczy.

Podobne zachowanie się reakcyi, aczkolwiek niezgodne ze zwykłemi kinetycznemi zapatrywaniami na mechanizm reakcyi, nie jest jednak odosobnione z literaturze chemicznej. Lotar Meyer w rozprawie swojej o nitrowaniu benzolu nie obrachowywał wprawdzie współczynników szybkości, podaje jednak w pomiarach „szybkości początkowej", t. j. ilości benzolu nitrowanej w przeciągu pierwszych 15 minut, — że ilości te, skoro używamy nadmiaru kwasu azotowego, są proporcyonalne do drugiej potęgi z ilości tego kwasu [2]). Takie zachowanie odpowiadałoby więc również wzorowi reakcyi dwudrobinowej, który ma najogólniejszą postać:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2,$$

a więc zawiera koncentracyą podniesioną do drugiej potęgi.

[1]) Ciężar gatunkowy benzolu 0·88.

[2]) Zeits. phys. Chemie II. 704.

Podobnież, badając tworzenie się estrów z chlorku benzoilowego w rozczynach alkoholi tłuszczowych, przekonałem się [1]), że reakcya, która pozornie winna być jednodrobinową, stanowczo nie odpowiadała temu wzorowi. Przykładów takich możnaby znaleźć w odpowiedniej literaturze bardzo wiele.

We wszystkich więc tablicach; które podaję poniżej, porównuję ze sobą zawsze tylko współczynniki k_2, obrachowane według wzoru reakcyi dwudrobinowej.

Wpływ grup podstawiających w rdzeniu benzolowym. Dla okazania wpływu grup podstawiających w rdzeniu benzolowym, bromowałem benzol, bromobenzol, chlorobenzol w mieszaninach według wzoru $Br_2 + 3$ równ. bromowanego ciała — same, oraz w obecności tego samego katalizatora: jodu w ilości 4% i 2% użytego bromu. Z innych pochodnych benzolu nitrobenzol w tych warunkach się nie bromuje, a katalizatory, które pozwalają mierzyć szybkość bromowania nitrobenzolu, w benzolu lub nawet bromobenzolu wywołują już wybuchowy przebieg reakcyi; nie można więc szybkości bromowania nitrobenzolu porównywać bezpośrednio z szybkością bromowania innych pochodnych. Produkty działania bromu na jodobenzol nie są zbadane, dlatego pomiarów tego ciała zaniechałem:

Tablica II [2]).

$Br_2 + 3C_6H_6$

pro 1 gr. Br. — 1·65 cm³ benzolu. Bez katalizatora

t	a	x	x%	k_1	k_2
5	1·513	0·290	19·2	0·0185	0·0475
26	1·570	0·611	38·9	0·0082	0·0245
34	1·298	0·592	45·5	0·0078	0·0246
56	1·055	0·673	63·8	0·0079	0·0315
74	0·903	0·633	70·1	0·0071	0·0317
104	1·017	0·791	77·9	0·0063	0·0339
					0·0323

[1]) L. Bruner i St. Tołłoczko. O szybkości tworzenia się estrów z chloru benzoilowego, Rozp. Akad. Umiej. Rocznik 39. 1900 r,

[2]) W tej i wszystkich następnych tablicach oznacza t — czas w dobach; a — wagę bromu wziętego do reakcyi w gramach, x — wagę bromu który zniknął wskutek reakcyi w gramach, x% — tę samą wielkość w procentach użytej ilości bromu.

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2
			$Br_2 + 3C_6H_5Br$		
pro 1 gr. bromu — 1·96 cm^3 C_6H_5Br [1]). Bez katalizatora					
4	0·688	0·026	3·78	0·0048	0·0098
12	0·643	0·056	8·45	0·0032	0·0077
21	0·878	0·126	14·3	0·0032	0·0079
41	1·027	0·259	25·2	0·0031	0·0082
106	0·986	0·383	38·8	0·0020	0·0060
150	1·008	0·525	52·1	0·0021	0·0072
					0·0078

Tablica III.

Katalizator: Jod

pro 1 gr. Br. — 0·040 gr. = 4% jodu:

			$Br_2 + 3C_6H_6$		
1/8	0·498	0·265	53·2	2·638	8·93
1/4	0·660	0·435	65·9	1·869	7·72
3/4	0.713	0·609	85·4	1·114	7·80
1	0·734	0·652	88·8	0·951	7·93
5/4	0·975	0·898	92·10	0·882	9·24
2	1·762	1·673	94·94	0·648	9·38
					8·50
			$Br_2 + 3C_6H_5Br$		
3/4	0·628	0·211	33·6		0·501
1	0·419	0·153	36·5	0·1972	0·575
3	0·608	0·298	49·0	0·0975	0·320
4	0·674	0·353	52·4	0·0806	0·278
6	0·732	0·426	58·2	0·0631	0·232
10	1·262	0·971	76·9	0·0636	0·333
					0·373

[1]) Ciężar gatunkowy bromobenzolu w temperaturze pokojowej = 1·50.

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2
		$Br_2 + 3C_6H_5Cl = HBr + p.C_6H_4ClBr$ [1])			
		pro 1 gr. bromu — 1·91 cm^3 C_6H_5Cl			
$^2/_3$	1·049	0·365	34·8		0·801
1	0·980	0·403	41·1		0·699
$^{31}/_{24}$	0·844	0·424	50·24		0·782
2	1·002	0·572	57·1		0·665
3	0·875	0·563	64·5		0·606
4	0·962	0·656	67·3		0·514
6	1·227	0·936	76·3		0·537
					0·658

Tablica IV.

Katalizator: Jod

pro 1 gr. bromu — 0·020 gr. = 2% jodu

		$Br_2 + 3C_6H_6$			
$^{17}/_{24}$	0·664	0·420	63·3	0·614	2·44
$^{11}/_{12}$	0·854	0·607	71·1	0·588	2·68
$^4/_3$	0·773	0·573	74·1	0·440	2·14
$^{11}/_6$	0·747	0·578	77·4	0·352	1·87
$^7/_3$	0·745	0·601	80·7	0·306	1·79
4	0·747	0·634	84·9	0·205	1·41
					2·06
		$Br_2 + 3C_6H_5Br$			
1	1·043	0·266	25·5	0·1280	0·342
3	0·584	0·189	32·4	0·0567	0·160
7	0·603	0·277	45·9	0·0381	0·121
9	0·646	0·308	47·7	0·0312	0·101
12	0·622	0·327	52·6	0·0270	0·092
24	0·981	0·608	62·0	0·0175	0·068
					0·147 (?)

Stałość współczynników k_2 jest ogóle w tych tablicach o wiele lepsza dla benzolu, niż dla bromobenzolu. Bez obecności katali-

[1]) v. Beilstein II. 51. Ciężar gatunkowy chlorobenzolu przyjęto = 1·10.

zatorów współczynnik szybkości bromowania benzolu jest 4·1 razy większy od współczynnika bromowania bromobenzolu

$$\frac{K_{2C_6H_6}}{K_{2C_6H_5Br}} \; 0\% \text{ jodu} = 4{\cdot}1;$$

Używając jednakowej w obu przypadkach ilości jodu, stosunek ten zwiększa się jeszcze znacznie na korzyść benzolu i wynosi:

$$\frac{K_{2C_6H_6}}{K_{2C_6H_5Br}} \; 2\% \text{ jodu} = \text{ca } 13{\cdot}7 \; [1])$$

$$\frac{K_{2C_6H_6}}{K_{2C_6H_5Br}} \; 4\% \text{ jodu} = 23.$$

Wnosić stąd możemy, że jeden i ten sam katalizator w różnym stopniu wpływać może na szybkość bromowania ciał aromatycznych. Jod np. przyspiesza o wiele więcej reakcyą $Br_2 + C_6H_6 = C_6H_5Br +$ $+ HBr$, aniżeli reakcyą zupełnie podobną $Br_2 + C_6H_5Br = p.C_6H_4Br +$ $+ HBr$. Inne katalizatory w wyższym jeszcze stopniu okazują tę właściwość, jak zobaczymy w rozdziale II-gim niniejszej pracy. Użycie jodu jako katalizatora podczas bromowania benzolu dla otrzymania bromobenzolu jest więc nietylko korzystne dlatego, że przyspiesza reakcyą główną, ale i dlatego, że przyspiesza ją znacznie więcej niż reakcyą następczą. Stąd pochodzi korzyść użycia jodu jako katalizatora w praktyce laboratoryjnej, choć, jak zobaczymy poniżej, istnieją ciała o wiele silniej od jodu katalizujące. Chlorobenzol w porównaniu z bromobenzolem wykazuje prawie dwa razy 1·8) większą szybkość bromowania.

Nie należy jednak zapominać, że wszystkie te liczby porównawcze ściągają się tylko do ściśle oznaczonych warunków koncentracyi bromu (1 Br_2 na 3 równow. ciała organicz.) i koncentracyi danego katalizatora.

2. O katalitycznej dzielności przenośników bromu.

Wprowadzenie chlorowców do rdzenia aromatycznego w nielicznych tylko przypadkach odbywa się bez udziału katalizatorów z szybkością dostateczną w celach praktycznych. W przeważnej liczbie przypadków doprowadzamy do układu również ciała katalizujące

[1]) Ta liczba może mieć wartość tylko przybliżoną, gdyż współczynnik k_2 dla bromobenzolu wykazuje w tym przypadku wyjątkowo znaczne wahania.

t. zw. „przenośniki“. Aczkolwiek w literaturze znajduje się wiele wzmianek o działaniu najróżnorodniejszych przenośników chlorowców w celach, które w tym lub innym przypadku osiągnąć usiłowano, systematycznych prac o tym przedmiocie wymienić można zaledwie kilka: Aronheima [1]), Page'a [2]), Scheufelena [3]), Gustavsona [4]). Badania te, prawie wyłącznie jakościowe, dały jednak cały szereg interesujących wyników. Page zbadał podczas chlorowania skuteczność katalityczną bardzo wielu chlorków nieorganicznych: $CuCl_2$, $AlCl_3$, $TlCl$, $TlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $PbCl_2$, PCl_3, $AsCl_3$, $BiCl_3$, $CrCl_3$, WCl_6, S_2Cl_2, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_5$. Z ciał wymienionych skutecznymi przenośnikami są tylko $MoCl_3$, $MoCl_5$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $TlCl$, $TlCl_3$; doświadczenia wykonywano przeważnie z nitrobenzolem, jako z ciałem bardzo opornem na działanie chloru. Wpływ przenośników chloru jest indywidualny, to zn., że przenośnik, który w jednych ciałach ułatwia działanie chloru, wobec innych może nie być skutecznym. $MoCl_5$ np. przyspiesza chlorowanie ciał aromatycznych, ale jest zupełnie nieczynny wobec ciał tłuszczonych.

Praca Scheufelena tyczy się wyłącznie własności katalitycznych soli żelaza podczas bromowania i metoda jej jest również wyłącznie jakościowa. Ze wszystkich soli żelaza według doświadczeń Scheufelena najskuteczniejsze działanie wywiera chlorek żelazowy, pozwala on bowiem otrzymywać te same produkty, co w razie użycia bromku żelazowego lub żelazawego, ale w niższej temperaturze i w krótszym przeciągu czasu. Chlorek żelazowy zużywa się tu w ciągu reakcyi i przemienia się na bromek żelazowy, jednak chloropochodne ciał organicznych wobec użycia $FeCl_3$ nie tworzą się.

Sole glinowe $AlCl_3$ i $AlBr_3$, jako przenośniki bromu poleca Gustavson. W obecności tych katalizatorów w nizkiej temperaturze otrzymywał on bardzo łatwo produkty całkowitego zastąpienia wodorów benzolowych bromem, a więc np. z benzolu — perbromobenzol C_6Br_6, z mesitylenu — trójbromomesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$ — co świadczy, że sole glinowe są niezwykle silnymi przenośnikami bromu, skoro w ich obecności reakcya tak daleko się posuwa.

Żaden jednak z wymienionych autorów nie starał się oznaczyć ilościowo katalitycznej dzielności różnych przenośników

[1]) Berichte Deut. Ch. Gestell. 8, 1400.

[2]) Lieb. Ann. l. c.

[3]) Lieb. Ann. l. c.

[4]) Berichte Deut. Ch. Gesell. 11, 1841, 2151; 10, 971.

bromu, przez się użytych, i nie oznaczał ich współczynników szybkości reakcyi. Ich doświadczenia nie dadzą się nawet w tym celu zużytkować, gdyż, dbając przeważnie o cele preparacyjne, nie zwracali uwagi ani na utrzymanie stałej temperatury, ani na jednorodność ośrodka, w którym reakcya miała się odbywać. Przenośniki dodawali w postaci stałej rozcierając je z ciałem bromowanem lub też suspendując w cieczy. Ścisłe porównanie katalitycznej dzielności przenośników bromu można otrzymać tylko, porównywając odpowiednie współczynniki szybkości reakcyi w warunkach wskazanych przez dynamikę chemiczną, a więc w stałej temperaturze i w jednorodnym ośrodku. Różnorodność produktów, które rozmaici badacze wobec różnych przenośnikach bromu otrzymali, sprowadza się ostatecznie bowiem do rozmaitej szybkości, z jaką bromowanie się odbywa. Te katalizatory, które najwięcej przyspieszają reakcyą $C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$, najbardziej też przyspieszają i reakcye następne i doprowadzają do najbardziej zbromowanych produktów.

Nie można obliczyć współczynników szybkości reakcyi dla wszystkich katalizatorów. W tych przypadkach, gdzie katalizator jest w mieszaninie reagującej nierozpuszczalny, lub też, gdzie zachodzą uboczne reakcye naruszające jednorodność cieczy, nie może być mowy o stosowaniu wzorów dynamicznych. W tych więc przypadkach ograniczałem się do podania ilości zbromowanej w pewnych oznaczonych przeciągach czasu.

Sole glinowe.

Bromek glinowy sublimowany sprowadzony od Kahlbauma, zawierał bardzo drobne ślady żelaza: reakcya z siarkosinkiem potasowym występowała wyraźnie dopiero w rozczynie eterowym. Z powodu, że dzielność katalityczną soli żelaza oznaczyłem już był uprzednio i jasnem było, że obecność tak małych ilości żelaza nie mogła jakbądź znacznie przyspieszać reakcyi, nie starałem się preparatu tego dalej jeszcze od żelaza oczyszczać. Bromek glinowy rozpuszcza się łatwo i w znacznej ilości w benzolu, w bromobenzolu i w nitrobenzolu. Roztwory te, zwłaszcza w benzolu i bromobenzolu są niezwykle hygroskopijne, a ślady wilgoci powodują rozkład $AlBr_3$ i opadanie tlenku glinowego. Rozkładają się one również z biegiem czasu, gdyż $AlBr_3$ zaczyna działać na C_6H_6,

wydzielając bromowodór; roztwór przy tem silnie ciemnieje. Sporządzałem więc roztwory bromku glinowego natychmiast przed doświadczeniem; w przeciwnym bowiem razie otrzymuje się liczby zupełnie nieprawidłowe, znacznie od rzeczywistych mniejsze. Napełniając probówki, zamiast pipetki używałem biuretki, zamkniętej rurką z $CaCl_2$. Probówki osuszane były uprzednio w suszarce w temperaturze 100°. Mimo to podczas zatapiania probówek nie zawsze uniknąć można było tworzenia się osadu Al_2O_3; stąd też liczby odnoszące się do $AlBr_3$ okazują znaczne nieraz wahania. Analizę rozczynów $AlBr_3$ dla określenia koncentracyi tego katalizatora wykonywałem, odparowując 10 cm^3 roztworu z kilku kroplami rozcieńczonego HNO_3 i wyprażając na dmuchawce powstający Al_2O_3

Tablica V.

$Br_2 + 3C_6H_6$

pro 1 gr. Br. — 0·0078 gr. $AlBr_3$. = 0·78%.

t	gr	x	x%	k_1	k_2
$^1/_6$	0·445	0·302	67·8	2·95	12·6
$^1/_4$	0·666	0·601	90·24	4·04	32·9
$^7/_{24}$	0·879	0·836	95·11	4·49	67·2
$^1/_3$	0·944	0·922	97·65	4·88	124·8

Na drugi dzień po upływie $^3/_4$ doby reakcya dobiegła zupełnego końca, mieszanina reagująca była całkowicie odbarwiona. Tablica V z dwu względów zasługuje na uwagę: 1) Stwierdza ona, że $AlBr_3$ jest niezwykle skutecznym katalizatorem, gdyż obecność jego w ilości 0·78% daje tak wielkie współczynniki szybkości, jakich dla innych katalizatorów wogóle nie obserwowano. 2) Że wielkości k_2 według wzoru dwudrobinowego wbrew temu, co spotykamy w innych tablicach, bynajmniej nie są stałe, ale znacznie rosną (w stosunku 1:10), podczas gdy wielkości k_1 okazują daleko mniejsze wahania, bo zaledwie w stosunku 1:1·7. Przyczyny tego należy szukać w tem, że $AlBr_3$ wbrew temu, o czem dowiedzieliśmy się o jodzie, jest też niezwykle silnym katalizatorem i w reakcyi następnej $C_6H_5Br + Br_2 = HBr + p.C_6H_4Br_2$ tak, że znikanie bromu nie może tu być uważane za rzeczywistą miarę postępu jednej tylko reakcyi.

Doświadczeń z innymi rozczynami $AlBr_3$ w benzolu nie podaję,

gdyż hygroskopijność ich czyniła nie możliwem otrzymanie dostatecznie zgodnych wyników. Jakbądź, można z całą pewnością twierdzić, że $AlBr_3$ jest najsilniejszym ze znanych przenośników bromu.

Bromek glinowy i bromobenzol. W mieszaninie $Br_2 + 3\,C_6H_5Br$, gdzie ilość $AlBr_3$ wynosiła 0·0331 gr. $AlBr_3$ na jeden gram bromu, reakcya staje się już tak gwałtowną, że wydobywanie bromowodoru ma charakter wybuchowy. Przez dwukrotne i trójkrotne rozcieńczenie tego pierwotnego roztworu otrzymałem rozczyny, w których można już było badać przebieg bromowania w czasie.

Tablica VI.

$Br_2 + 3\,C_6H_5Br$

pro 1 gr. Br. — 0·0165 gr. = 1·65% $AlBr_3$.

t	a	x	x%	k_1	k_2
1/8	0·505	0·268	53·10	2,6	9·04
1/4	0·934	0·832	89·10	3.8	32·70
19/24	1·011	0·973	96·24	1.3	32·40

Po dwu dobach reakcya dobiegła końca i zawartość probówki była całkowicie bezbarwna. Z rozczynem tej samej koncentracyi $AlBr_3$, który stał jednak 3 godziny, zanim go użyto do bromowania, otrzymałem był liczby o wiele mniejsze, np.

t	x%
2/3	61·5%
5/3	80·5%

Dlatego w doświadczeniach z $AlBr_3$ ograniczać się musiałem tylko do kilku doświadczeń na seryę, gdyż inaczej nie miałbym pewności, że roztwór w najpóźniej zatopionych rurkach ma tę samą dzielność katalityczną, co roztwór w rurkach pierwszych.

Tablica VII.

$Br_2 + 3\,C_6H_5Br$

pro 1 gr. Br. — 0·01103 gr. = 1·103% $AlBr_3$

t	a	x	x%	k_2
1/4	0·506	0·107	21·1	1·07
2	0 738	0·515	70·0	1·16
6	0·992	0·937	94·45	2·85

Z obu tablic VI i VII zauważamy podobnież jak w tablicy V, aczkolwiek w mniejszym stopniu, wzrost wielkości k_2 w miarę posuwania się reakcyi. $AlBr_3$ katalizuje więc i dalsze działanie bromu na p. $C_6H_4Br_2$ i dlatego, jak to już Gustavson dostrzegł, umożliwia łatwo otrzymywanie produktów całkowicie zbromowanych. Stąd też $AlBr_3$ nie nadaje się jako przenośnik bromu, jeśli chodzi o zatrzymanie reakcyi na pewnem stadyum, o otrzymanie np. jedno lub dwu-podstawionych produktów. Stwierdziłem to, wykonywając doświadczenie z większą ilością materyału: poddałem mianowicie bromowaniu 152 gr. C_6H_6, do których dodałem zamiast bromku glinowego 5·0 gr. metalicznego glinu, i wkraplałem zwolna w temperaturze pokojowej — 305 gr. Br_2, dbając o to, aby się temperatura znacznie nie podniosła. Reakcya mimo to, odbywała się gwałtownie i brom znikał prawie natychmiastowo. Z tej mieszaniny otrzymałem następnie zaledwie 109 gr. C_6H_5Br, co odpowiada wydajności 35·7%. Poza tem otrzymano znaczniejszą ilość p. $C_6H_4Br_2$ i produktów smołowcowych, dalej nie identyfikowanych Jak widzimy, wydajność C_6H_5Br jest zatem bardzo niedostateczna i ustępuje o wiele wydajności przy bromowaniu z jodem lub solami żelaza.

Dzielność katalityczna $AlBr_3$ nie jest zgoła proporcyonalną do ilości katalizatora. Z tablic wynika, że gdy koncentracye $AlBr_3$ mają się do siebie jak 3:2, współczynnik szybkości mniej więcej jak 10:1.

Bromek glinowy i nitrobenzol. Wobec wysokiej dzielności katalitycznej $AlBr_3$ wydało mi się interesującem zbadać jego zachowanie przy bromowaniu nitrobenzolu, przypuszczałem bowiem, że z bromkiem glinowym ciało to stosunkowo najłatwiej i najrychlej da się bromować. Już pierwsze próby jakościowe wykazały jednak, że działanie $AlBr_3$ podczas bromowania $C_6H_5NO_2$ jest wogóle bardzo nieznaczne. Wykonałem następnie szereg doświadczeń ilościowych z bardzo stężonymi rozczynami $AlBr_3$ w nitrobenzolu. W mieszaninach złożonych jak zwykle według wzoru $Br_2 + 3C_6H_5NO_2$ (na 1 gr. bromu — 1·92 cm^3 $C_6H_5NO_2$), gdzie ilość $AlBr_3$ na jeden gram bromu wynosiła 0·3371 gr., a więc prawie 34% — żadnego działania bromu na nitrobenzol dostrzedz nie było można Po 7 dniach strata bromu była mniejsza od 2%. Po trzech miesiącach w otworzonej rurce nie było również ciśnienia, i bromowodór się nie wydobywał; strata bromu oznaczona jak zwykle wynosiła za-

ledwie 9%; zbromowanie tej nieznacznej ilości $C_6H_5NO_2$ spowodowała zapewne obecność soli żelaznych w $AlBr_3$, która wobec wielkiej ilości wziętego $AlBr_3$ już mogła dać się uczuć. Bromek glinowy, który jest najsilniejszym bez wątpienia katalizatorem benzolu i jego chlorowcopochodnych, nie okazuje więc żadnego działania na nitrobenzol.

Roztwory $AlBr_3$ w nitrobenzolu, o wiele mniej hygroskopijne, niż roztwory w C_6H_6 i C_6H_5Br, z biegiem czasu nie pozostają bez zmiany. Ciecz ciemnieje, staje się gęstszą, oleistą i z roztworu, którego stężenie było 17% $AlBr_3$, wydzieliło się ciało stałe barwy słomkowo-żółtej. Dla oznaczenia jego składu wysuszyłem szybko kilka próbek tego ciała między bibułą i te próbki suche już i nie czepiające się szkła zanalizowałem w ten sposób, że odważone próbki w tygielku platynowym kilkakroć odparowywałem z wodą dla odpędzenia $C_6H_5NO_2$ z parami wody, następnie zaś wyprażałem i oznaczałem wagę Al_2O_3; w ten sposób otrzymano:

z 0·1525 gr. ciała	0·0150 gr. Al_2O_3	= 51·5% $AlBr_3$
0·0910 „ „	0·0092 „ Al_2O_3	= 53·0% „
		52·2% $AlBr_3$

Na wzór $AlBr_3$, $2C_6H_5NO_2$ wypada $AlBr_3$ = 52·05%: mamy zatem do czynienia z połączeniem drobinowem bromku glinowego z nitrobenzolem o powyższym wzorze. Połączenia podobnego typu między $AlBr_3$ i C_6H_6 i C_7H_8 otrzymał już był Gustavson [1]) i dostrzegł, że połączenia te nadzwyczaj gwałtownie reagują z bromem. Według niego grają one ważną rolę w teoryi działania przenośników bromu. Rozbiór tych teoryi podaję następnie: tu zaznaczyć tylko trzeba, że ciało aromatyczne dawać może produkty addycyjne z $AlBr_3$ — a mimo to nie ulegać bromowaniu pod działaniem tego katalizatora.

Chlorek glinowy, świeżo sporządzony działaniem chloru na strużki glinowe i przechowany w zatopionych rurkach, nie rozpuszcza się w C_6H_6 i C_6H_5Br. W cieczy przecedzonej po zagotowaniu z $AlCl_3$ nie można dostrzedz przyspieszenia działania bromu. W razie dłuższego stania $AlCl_3$ rozpada się w benzolu na proszek, który czernieje tak samo, jak cały roztwór. Próbki, do których do-

[1]) Berichte Deut. Chem. Ges. l. c.

dawałem stałego $AlCl_3$, nie dbając o jego rozpuszczenie, bromują się nadzwyczaj gwałtownie: brom znika natychmiastowo. Wobec niejednorodności ośrodka nie badałem rzeczy ilościowo.

W nitrobenzolu $AlCl_3$ rozpuszcza się bardzo łatwo i w znacznej ilości. Tak samo jak $AlBr_3$, i $AlCl_3$ nie działa jednak katalitycznie na bromowanie nitrobenzolu. W mieszaninach $Br_2 + 3C_6H_5NO_2$, gdzie na 1 gr. bromu przypadało 0·4952 gr. $AlCl_3$, a więc prawie 50% katalizatora, nitrobenzol zupełnie się nie bromował. Po trzech miesiącach nie dostrzegłem w rurkach ciśnienia, a strata bromu wyniosła zaledwie 6%. Sole glinowe więc nie katalizują działania bromu na nitrobenzol[1]). Tak samo zachowują się one i wobec chlorowania nitrobenzolu: 30 gr. nitrobenzololu w obecności 10·43 gr. $AlCl_3$ zyskały na wadze podczas chlorowania tylko 4·97 gr., podczas gdy w takiem samem doświadczeniu z 2·08 gr. $FeCl_3$ jako katalizatorem przyrost na wadze wyniosł 19·62 gr Jeśli nawet przybytek w pierwszym przypadku nie był spowodowany obecnością żelaza w $AlCl_3$ — Page nic nie podaje o stopniu czystości swego chlorku glinowego — to jednak działanie chlorku glinowego na nitrobenzol nawet w tak znacznej koncentracyi jest bardzo słabe.

Powstawania połączeń drobinowych chlorku glinowego z nitrobenzolem nie dostrzegłem.

Sole żelaza.

Bromek żelazawy przygotowany był działaniem bromu na czysty drut żelazny (fortepianowy) Po odpędzeniu nadmiaru bromu przez suchy kwas węglowy miał postać zielonawo-brunatnych, wyraźnie krystalicznych i niezbyt hygroskopijnych tabliczek. W wodzie rozpuszczał się łatwo i bez pozostałości, i roztwór taki zawierał ledwie ślady soli żelazowej. $FeBr_2$ rozpuszcza się również łatwo w benzolu i nitrobenzolu, o wiele trudniej w bromobenzolu. Analizę roztworów wykonywałem tak samo, jak analizę rozczynów bromku glinowego, przez odparowanie rozczynu z kilkoma kroplami HNO_3 i wyprażanie osadu Fe_2O_3. Oto rezultaty, które otrzymałem z tym katalizatorem.

---

[1]) A. Page. Lieb. Ann. l. c.

Tablica VIII.

$Br_2 + 3C_6H_6$. Katalizator $FeBr_2$.

pro 1 gr. bromu — 0·0093 gr. = 0·93% $FeBr_2$

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2
1/4	0·663	0·194	29·3	0·602	1·656
3/4	0·445	0·251	56·4	0·481	1·724
7/4	0·778	0·514	66·1	0·252	1·098
2	0·647	0·445	68·7	0·268	1·116
3	0·790	0·656	83·0	0·283	1·627
4	0·794	0·687	86·5	0·217	1·602
5	0·899	0·785	87·2	0·178	1·362
					1·455

pro 1 gr. Br. — 0·0030 gr. = 0·30% $FeBr_2$

0·764	0·627	0·196	31·3	0·2131	0·597
1	0·871	0·294	33·8	0·1791	0·516
2	0·491	0·218	44·4	0·1274	0·400
3	0·646	0·308	47·7	0·0972	0·304
4	0·917	0·503	54·8	0·0862	0·304
5	1·779	1·117	65·6	0·0927	0·381
7	1·434	1·064	74·2	0·0841	0·411
					0·416

pro 1 gr. bromu — 0·0015 gr. = 0·15% $FeBr_2$

2	0·465	0·178	38·3	0·105	0·310
3	0.566	0·248	43·8	0·083	0·260
4	0·716	0·361	50·4	0·076	0·254
6	0·679	0·375	55·2	0·058	0·205
7	0·929	0·600	64·5	0·064	0·259
9	1·177	0·791	67·3	0·054	0·229
					0·253

Z tablicy tej widoczna, że wielkości k_2 wykazują znacznie lepszą zgodność od wielkości k_1. Działanie katalityczne jest mniej więcej ze ścisłością do 10—15% proporcyonalne do użytej ilości katalizatora. Z powodu że na bromobenzol $FeBr_2$ bardzo słabo działa, bromek żelazawy, a więc również samo żelazo, nadaje się bardzo dobrze

w celach preparacyjnych do otrzymywania bromobenzolu.[1]) W porównaniu z $AlBr_3$, jego dzielność katalityczna jest znacznie mniejsza.

Nitrobenzol w nizkiej temperaturze działaniem bromku żelazawego wcale się nie bromuje.[2]) W mieszaninie $Br_2 + 3\ C_6H_5NO_2$, gdzie ilość $FeBr_2$ wynosiła 2·04% ilości bromu, nie można było zauważyć ciśnienia i po $1^1/_2$ miesiąca znalazłem stratę bromu zaledwie 5%.

Chlorek żelazowy rozpuszcza się bardzo łatwo w benzolu, bromobenzolu i nitrobenzolu. Roztwory te zwłaszcza benzolowy są nadzwyczajnie hygroskopijne i nawet podczas przelewania mętnieją od tworzących się hydratów $FeCl_3$, nierozpuszczalnych w benzolu. Rezultaty doświadczeń z tym katalizatorem zestawione są w tablicach IX, X i XI.

Tablica IX.

$Br_2 + 3\ C_6H_6$. Katalizator $FeCl_3$.

t	a	x	x%	k_2
pro 1 gr. bromu — 0·00474 gr. = 0·474% $FeCl_3$.				
$^1/_{12}$	0·369	0·059	16·0	2·29
$^1/_4$	0·626	0·209	31·8	1·86
$^4/_3$	0·602	0·394	65·4	1·42
3,1	0·710	0·602	84·8	1·80
8	0·625	0·582	93·1	1·69
pro 1 gr. bromu — 0·00237 gr. = 0·237% $FeCl_3$.				
$^2/_3$	0·568	0·160	28·4	0·595
$^5/_3$	0·499	0·197	39·4	0·590
$^{11}/_4$	0·809	0·411	50·8	0·375
6	0·454	0·280	61·7	0·268
9	0·732	0·522	71·3	0·276
pro 1 gr. bromu — 0·00175 gr. = 0·175% $FeCl_3$.				
$^1/_4$	0·681	0·136	20·0	1·00
$^5/_4$	0·698	0·257	38·2	0·496
6	0·799	0·472	59·0	0·240
8	0·920	0·572	62·2	0·206

[1]) Gatterman. Praxis des organ. Chemikers.

[2]) Scheufelen. Lieb. Ann. 251,163.

t	a	x	$x^0/_0$	k_2
pro 1 gr. bromu — 0·00118 gr. = 0·118% $FeCl_3$.				
2	0·652	0·200	30·7	0·221
4	0·870	0·340	39·1	0·161
19	1·096	0·592	54·0	0·062
34	0·880	0·627	71·3	0·073

Tablica X.

$Br_2 + 3\,C_6H_5Br$. Katalizator $FeCl_3$.

pro 1 gr. bromu — 0·00423 gr. = 0·423% $FeCl_3$.				
2	0·728	0·198	27·2	0·187
5	0·508	0·177	34·8	0·106
7	0·493	0·223	45·2	0·118
20	0·634	0·450	71·0	0·122
27	1·093	0·874	80·0	0·148
pro 1 gr. bromu — 0·00212 gr. = 0·212% $FeCl_3$.				
2	0·670	0·151	22·5	0·145
5	0·610	0·164	26·9	0·074
8	0·653	0·184	28·2	0·049
17	0·635	0·214	33·7	0·040
22	0·551	0·189	34·3	0·024
31	0·616	0·236	38·3	0·020

Tablica XI.

$Br_2 + 3\,C_6H_5NO_2$. Katalizator $FeCl_3$.

pro 1 gr. bromu — 0·1495 gr. = 14·95% $FeCl_3$			
2	0·643	0·197	30·6
3	0·543	0·207	38·1
4	0·657	0·267	40·6
5	0·845	0·375	44·4

t	a	x	$x^0/_0$	k_2
7	0·73?	0·343	46·8	
10	0·760	0·420	55·3	= 54·9$^0/_0$
13	0·765	0·411	53·7	
18	1·039	0·570	54·8	

Wielkości k_2 zestawione w ostatniej szpalcie w tym przypadku nie są stałe, ale zmniejszają się wybitnie, jak w niektórych n. p. w tablicy IX, nawet w stosunku 5 : 1. Najdobitniej występuje to w szeregu doświadczeń z nitrobenzolem, gdzie reakcya po 2 pierwszych dniach doszedłszy 30·6$^0/_0$ m. bromonitrobenzolu, po 10 dniach przy 55$^0/_0$ dalej już zupełnie się nie posuwa. Przyczyna tego zachowania leży w fakcie dostrzeżonym przez Scheufelena, który stwierdził, że $FeCl_3$ przy reakcyi przemienia się na bromek żelazowy, a chlor przechodzi do fazy gazowej w postaci chlorowodoru, produkty zaś otrzymane podczas reakcyi są czystymi bromopochodnymi i chloru wcale nie zawierają[1]). Że zaś bromek żelaza jest o wiele słabszym katalizatorem, n. p. dla benzolu mniej więcej dwa razy słabszym (patrz tablice VIII i IX), a na nitrobenzol w temperaturze 25^0 wcale nie działa, zrozumiałem jest, że współczynniki szybkości zmniejszać się muszą, a w przypadku z nitrobenzolem, skoro cały $FeCl_3$ na bromek się zamieni, reakcya wogóle dalej postępować nie będzie.

Połączenia antymonu.

Połączenia antymonu należą wogóle do słabszych katalizatorów i użycie ich w praktyce jest dość ograniczone. Przy ich zastosowaniu, aby z 20 gr. nitrobenzolu otrzymać m. chloronitrobenzol musieli Beilstein i Kurbatow użyć aż 40 g. $SbCl_3$.[2]) Zarówno $SbCl_3$, jak i $SbBr_3$ rozpuszczają się w benzolu bardzo łatwo. Doświadczenia z tymi katalizatorami wykonałem tylko z jedną koncentracyą katalizatora = 4$^0/_0$ użytego bromu.

---

[1]) Lieb. Ann. 231, 168.
[2]) Lieb. Ann. 182, 102.

Tablica XII.

$Br_2 + 3\,C_6H_6$. Katalizator $SbCl_3$.

pro 1 gr. Br. — 0·040 gr. = 4% $SbCl_3$.

$t.$	a	x	x%	k_2.
1	0·638	0·223	34·9	0·536
3	0·757	0·371	49·0	0·320
4·21	0·968	0·499	51·6	0·253
6	0·749	0·404	53·9	0·195
8	0·940	0·578	61·6	0·201
12	0·735	0·475	64·6	0·152
15	0·991	0·681	68·6	0·146

Tablica XIII.

$Br_2 + 3\,C_6H_6$. Katalizator $SbBr_3$.

pro 1 gr. bromu — 0·040 gr. = 4% $SbBr_3$.

5	0·692	0·282	40·74	0·137
7	0·738	0·348	47·2	0·119
10	0·610	0·303	49·7	0·099
13	0·635	0·333	52·5	0·085
18	0·849	0·497	58·5	0·078
22	0·945	0·606	64·1	0·081
23	1·124	0·770	68·5	0·094
				0·099

Podczas gdy współczynnik k_2 przy $SbBr_3$ pozostaje wybitnie niezmiennym, zmniejsza się systymatycznie przy $SbCl_3$ tak samo, jak przy $FeCl_3$. I tu przyczyna tego zachowania leżeć musi w zamianie chlorku antymonowego na bromek antymonowy, działaniem HBr, którego ilość w razie całkowitej przemiany, $C_6H_6 + Br_2 = HBr + C_6H_5Br$ wyniosłaby 12 razy ilość równoważną, potrzebną do zamiany 0·040 gr. $SbCl_3$ na $SbBr_3$. Podobnie jak $FeCl_3$ działa silniej od $FeBr_2$, tak też $SbCl_3$ katalizuje szybcej niż $SbBr_3$; gdyż współczynnik k_2 wobec 4% $SbCl_3$ waha się od 0·54 do 0·15, a wobec 4% $SbBr_3$ wynosi przeciętnie 0·1.

Połączenia fosforu.

Połączeń fosforu, jak wiadomo, używa się zwykle dla wprowadzenia chlorowców zamiast grupy wodorotlenowej n. p. w kwasach

organicznych. Nie jest to jednak reakcya katalityczna, ale zwykły rozkład n. p. według wzoru:

$$PCl_3 + 3\,R.CO\,OH = 3\,R.CO\,Cl + P(OH)_3.$$

Chlorowcowe połączenia fosforu (PCl_3 i PBr_3) działają jednak również katalitycznie na reakcyę bromowania benzolu. Bromując 20 gr. C_6H_6 trzydziestoma gramami bromu w obecności 5% PCl_3 otrzymałem po 3 dniach w temperaturze pokojowej, prócz niewielkiej pozostałości suchej, zupełnie czysty bromobenzol.

Skoro do benzolu dodamy bromu, w którym rozpuszczony jest PCl_3, to zauważamy tworzenie się osadu, który jest zapewne produktem addycyi drobinowej, gdyż tworzeniu temu nie towarzyszy wydzielanie bromowodoru. Osad ten znika następnie bardzo prędko, zwłaszcza po ogrzaniu. Jeśli PCl_3 i PBr_3 rozpuścimy uprzednio w benzolu i następnie dopiero roztwór ten dodajemy do Br w ilości jak zawsze 3 równoważników C_6H_6, to osad w tych warunkach się nie tworzy. Mimo jednorodności ośrodka bromowanie benzolu w obecności PCl_3 i PBr_3 nie przebiega prawidłowo i wskazuje na tworzenie się w rozczynie addycyjnych połączeń drobinowych. Oto otrzymane rezultaty:

Tablica XIV.

$Br_2 + 3\,C_6H_6$. Katalizator PCl_3.

pro 1 gr. bromu — 0·040 gr. = 4·0% PCl_3.

t	a	x	x%
1	0·581	0·197	33·9
3	0·591	0·201	33·9
5	0·671	0·261	37·4
15	0·785	0·274	34·8
26	0·903	0·408	41·5
176	1·065	0·651	61·1

ostatnie doświadczenie (t = 176) odbywało się w temperaturze pokojowej, z powodu przerwy wakacyjnej)

pro 1 gr. bromu — 0·020 gr. = 2·0% PCl_3.

3	0·689	0·264	38·3
7	0·636	0·222	34·9
12	0·786	0·296	38·0

t	a	x	$x^0/_0$
17	0·658	0·231	35·1
23	0·926	0·368	39·7
176	1·203	0·689	57·3

(temperatura w tem ostatniem doświadczeniu, jak wyżej).

Tablica XV.

$Br_2 + 3\,C_6H_6$. Katalizator PBr_3.

pro 1 gr. bromu — 0·040 gr. = 4·0% PBr_3.

2	0·531	0·189	35·6
5	0·663	0·248	37·5
8	0·629	0·232	37·0
11	0·654	0·230	35·0
21	0·911	0·343	37·6
107	0·735	0·385	52·0

(temperatura w tem ostatniem doświadczeniu, jak wyżej).

Z tablic tych widoczna, że po zbromowaniu $^1/_3$ obecnego bromu, co nawet w przeciągu jednej doby w tych warunkach się dzieje, dalsze bromowanie odbywa się niesłychanie powolnie: wskazywałoby to, na tworzenie się połączeń drobinowych, najprawdopodobniej między PCl_3 i PBr_3 a bromem. Dla ostatecznego rozstrzygnięcia tej sprawy potrzebne są jeszcze dalsze doświadczenia, któreby metodami fizycznemi określiły stan ciał znajdujących się w roczynie i potwierdziły wskazówki zaczerpnięte z przebiegu reakcyi bromowania.

Sole talu.

Opierając się na doświadczeniach A. Page[1]), który znalazł, że sole talu wpływają katalitycznie na chlorowanie spróbowałem ich działania na bromowanie. Chlorek talawy $Tl\,Cl_3 . H_2O$ nie wywiera wpływu katalitycznego, chlorek talowy natomiast (Tl Cl) działa b. silnie i na C_6H_6 i na C_6H_5Br, nie rozpuszczając się w nich jednak. Działanie jego co do gwałtowności przypomina działanie soli glinowych. Na nitrobenzol Tl Cl działa dość słabo.

[1]) Lieb. Ann. l. c.

Tal metaliczny wskutek tworzenia się bromku talawego również bardzo silnie działa katalitycznie na benzol i bromobenzol.

Doświadczeń ilościowych z solami talu nie wykonywałem, gdyż nie rozpuszczają się one w mieszanininie reagującej, a więc niepodobna zapewnić sobie jednorodności ośrodka.

Sole chromowe.

Chlorek chromowy bezwodny, ani chrom metaliczny nie są przenośnikami bromu i żadnego przyspieszenia w bromowaniu nie wywołują.

Jod.

Jod jako przenośnik chlorowców znany i używany jest najdawniej, gdyż już w 1862 r. Müller dostrzegł, że obecność jodu przyspiesza znacznie chlorowanie benzolu.[1]) Pomiary dynamiczne z tym przenośnikiem dają najściślejsze rezultaty, gdyż roztwory dają się dowolnie rozcieńczać i przechowywać. Odmierzanie ich również nie stanowi żadnej trudności, a działanie nawet wobec znaczniejszych ilości jodu nie jest zbyt gwałtowne. Z tym więc przenośnikiem wykonywałem doświadczenia nie tylko w rozcieńczeniu $Br_2 + 3\,C_6\,H_6$, lecz również i w rozcieńczeniach $Br_2 + 5\,C_6\,H_6$ i $Br_2 + 10\,C_6\,H_6$ — a to dla okazania wpływu koncentracyi bromu, oraz koncentracyi katalizatora na szybkość bromowania.[2])

Tablica XVI.

$Br_2 + 3\,C_6\,H_6$. Katalizator: Jod

pro 1 gr. bromu — 0·040 gr. = 4·0% jodu:

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2.
$^1/_8$	0·498	0·265	53·2	2·638	8·93
$^1/_4$	0·660	0·435	65·9	1·869	7·72
$^3/_4$	0·713	0·609	85·4	1·114	7·80
1	0·734	0·652	88·8	0·951	7·93
$^5/_4$	0·975	0·898	92·1	0·882	9·24
2	1·762	1·673	94·94	0·648	9·38
					8·50

[1]) Zeit. für Chemie 1862 r., 100.

[2]) Niektóre tablice z jodem były przytoczone już uprzednio (w części I-ej). tu przytaczam je ponownie, aby uniknąć odsyłania czytelnika.

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2.

$Br_2 + 3\,C_6\,H_6$

pro 1 gr. bromu — 0·020 gr. = 2·0% jodu:

$^{17}/_{24}$	0·664	0·420	63·3	0·614	2·44
$^{11}/_{12}$	0·854	0·607	71·1	0·588	2·68
$^{4}/_{3}$	0·773	0·573	74·1	0·440	2·14
$^{11}/_{6}$	0·747	0·578	77·4	0·352	1·87
$^{7}/_{3}$	0·745	0·601	80·7	0·306	1·79
4	0·747	0·634	84·9	0·205	1·41
					2·06

$Br_2 + 3\,C_6\,H_6$

pro 1 gr. bromu — 0·0113 gr. = 1·13% jodu:

1	0·565	0·153	27·1	0·137	0·372
$^{11}/_{6}$	0·675	0·225	33·3	0·096	0·273
3	0·525	0·235	44·8	0·086	0·270
4	1·049	0·559	53·3	0·083	0·238
5	0·667	0·371	55·6	0·0705	0·250
6	1·255	0·735	58·5	0·0637	0·235
7	0·854	0·551	64·2	0·0637	0·256
8	1·297	0·852	65·6	0·0580	0·238
					0·266

$Br_2 + 3\,C_6\,H_6$

pro 1 gr. bromu — 0·0054 gr. = 0·54% jodu:

1	0·729	0·112	15·4	0·0726	0·182
2	0·833	0·198	23·8	0·0590	0·156
3	0·926	0·304	32·8	0·0575	0·163
4	1·338	0·465	34·8	0·0464	0·138
5	1·272	0·506	39·7	0.0439	0·132
7	0·444	0·204	46·0	0·0382	0·122
8	0·894	0·421	47·1	0·0346	0·111
11	1·257	0·660	52·5	0·0294	0·100
					0·138

Tablica XVII.

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2
	$Br_2 + 3\,C_6H_5Br$. Katalizator: Jod				
	pro 1 gr. bromu — 0·0666 gr. = 6·66% jodu:				
$^3/_4$	0·975	0·425	43·7		1·035
1	1·389	0·633	45·6		0·838
$^5/_4$	1·442	0·752	52·2		0·873
2	1·393	0·837	60·1		0·752
3	1·325	0·889	67·5		0·692
4	1·586	1·178	73·6		0·698
5	1·686	1·295	76·4		0·647
					0·791
	pro 1. gr. bromu — 0·040 gr. = 4·0% jodu:				
$^3/_4$	0·628	0·211	33·6		0·501
1	0·419	0·153	36·5		0·575
3	0·608	0·298	49·0		0·320
4	0·674	0·353	52·4		0·278
6	0·732	0·426	58·2		0·232
10	1·262	0·971	76·9		0·333
					0·373
	pro 1 gr. bromu — 0·0333 gr. = 3·33% jodu:				
2	0·968	0·356	36·8		0·291
3	1·002	0·468	46·7		0·292
4	1·195	0·594	49·2		0·242
6	1·099	0·593	53·9		0·195
7	1·110	0·635	57·2		0·191
9	1·059	0·639	60·3		0·169
11	1·043	0·694	66·6		0·181
					0·217
	pro 1 gr. bromu — 0·020 gr. = 2·0% jodu:				
1	1·043	0·266	25·5		0·342
3	0·584	0·189	32·4		0·160
7	0·603	0·277	45·9		0·121
9	0·646	0·308	47·7		0·101
12	0·622	0·327	52·6		0·092
24	0·981	0·608	62·0		0·068
					0·147 (?)

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2.
pro 1 gr. bromu — 0·01665 gr. = 1·665% jodu:					
3	0·497	0·107	21·5		0·0913
6	0·588	0·190	32·3		0·0795
$8^1/_4$	0·614	0·226	36·6		0·0702
10	0·652	0·290	44·4		0·0800
13	0·659	0·308	46·6		0·0671
16	0·712	0·345	48·4		0·0586
					0·0744

Nitrobenzol w obecności jodu bromować się nie daje.

Tablica XVIII.

$Br_2 + 5\,C_6\,H_6$. Katalizator: Jod

pro 1 gr. bromu — 2·75 cm^3 $C_6\,H_6$ — 0·0533 gr. = 5·33% jodu:					
$^3/_4$	1·518	0·696	45·8	0·355	1·127
1	1·324	0·706	53·3	0·331	1·141
$^7/_4$	1·683	1·156	68·7	0·288	1·268
2	1·072	0·761	71·0	0·269	1·225
3	1·633	1·304	79·8	0·232	1·317
5	1·981	1·772	89·44	0·195	1·694
					1·295
pro 1 gr. bromu — 0·020 gr. = 2·0% jodu:					
$^3/_4$	0·554	0·102	19·5	0·126	0·324
1	1·148	0·333	29·0	0·149	0·409
2	0·497	0·204	41·0	0·115	0·347
3	1·127	0·517	45·9	0·089	0·283
4	1·189	0·628	52·9	0·082	0·281
5	1·373	0·822	60·0	0·079	0·300
6	1·341	0·867	64·4	0·075	0·301
7	1·500	1·013	67·5	0·070	0·297
					0·314

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2.
pro 1 gr. bromu — 0·0113 gr. = 1·13°/₀ jodu:					
1	1·268	0·107	8·44		0·0922
3	0·384	0·073	19·00		0·0782
6	0·571	0·160	28·00		0·0648
8	0·587	0·179	30·5		0·0549
10	1·274	0·530	41·6		0·0713
16	1·354	0·668	49·6		0·0615
					0·0705

Tablica XIX.

$Br_2 + 10\,C_0\,H_6$. Katalizator: Jod

pro 1 gr. bromu — 5·52 cm³ $C_6\,H_6$. — 0·2810 gr. = 28·10°/₀ jodu:

$^1/_8$	1·371	0·668	48·7		7·60
$^{11}/_{48}$	1·081	0·690	63·8		7·65
$^{13}/_{48}$	1·326	0·917	69·1		8·23
$^1/_3$	1·465	1·050	71·7		7·62
$^2/_3$	1·351	1·100	81.4		6·57
1	1·260	1·107	87·9		**7·53**
$^5/_4$	1·157	0·97ɔ	84·4		
2	1·599	1·361	85·1	85·7°/₀	
3	1·513	1·294	85·5		
4	1·592	1·365	85·7		

pro 1 gr. bromu — 0·2107 gr. = 21·07°/₀ jodu:

$^1/_6$	0·903	0·363	40·1		4·02
$^1/_4$	1·734	0·914	52·7		4·45
$^3/_4$	1·392	1·060	76·2		4·28
1	1·564	1·263	80·8		4·11
$^7/_4$	1·989	1·713	86·0		4·09
2	1·930	1·661	86·0		**4·21**
3	2·257	1·992	88·3	87·5°/₀	
3,8	1·959	1·726	88·1		

t	a	x	$x^0/_0$	k_2.
		$Br_2 + 10\,C_6H_6$.		
	pro 1 gr. bromu — 0·160 gr. = 16·0% jodu.			
$^1/_4$	0·647	0·197	30·5	1·756
$^5/_{12}$	0·976	0·475	48·7	2·278
$^2/_3$	0·918	0·530	57·7	2·046
1	0·811	0·552	68·6	2·183
$^5/_4$	0·860	0·629	73·1	2·174
2	0·897	0·754	84·1	2·644
$^{29}/_{12}$	0·895	0·766	85·58	2·455
3	1·008	0·887	88·00	2·444
5	1·130	1·043	92·30	2·398
				2·26
	pro 1 gr. bromu — 0·1405 gr. = 14·05% jodu:			
$^9/_{24}$	1·682	0·592	35·2	1·45
$^{19}/_{24}$	1·672	0·855	51·1	1·32
1	1·621	0·918	56·6	1·30
$^{31}/_{24}$	0·829	0·530	63·9	1.37
2	1·909	1·424	74·6	1·47
$^{67}/_{24}$	1·832	1·490	81·3	1·55
5	1·687	1·506	89·2	1·65
				1·44
	pro 1 gr. bromu — 0·1107 gr. = 11·07% jodu:			
1	1·187	0·574	48·4	0·938
3	0·842	0·631	75·0	1·000
7	0·466	0·415	88·9	1·141
8	0·960	0·866	90·0	1·125
				1·05

Im większy jest nadmiar benzolu, tym większą zauważamy zgodność współczynników k_2. Nie ulega więc wątpliwości, że mamy do czynienia z reakcyą dwudrobinową i że wahanie dostrzegane w mieszaninach z $3\,C_6H_6$ pochodzi bądź ze zmian środowiska wskutek przebiegu reakcyi bądź z nieuniknionych pomyłek podczas odmierzania tak małych ilości cieczy.

Wpływ koncentracyi bromu występuje w tablicach całkiem dobitnie. Im roztwór jest bardziej rozcieńczony, tym bromowanie

jest powolniejsze. Podobne przykłady znaleźli również n. p. podczas estryfikacyi — Berthelot i Pean St. Gilles, przy tworzeniu się acetanilidu – Mienszutkin i wielu in.[1]). Przykłady te pozornie tylko stanowią odstępstwo od Guldbergowskiego prawa działanie mas. O szybkości reakcyi rozstrzyga bowiem t. zwana „masa czynna", t. j. masa zawarta w jednostce objętości. Z powodu, że we wszystkich wymienionych przypadkach rozpuszczalnik sam jest jednem z działających ciał, więc jego masa czynna we wszystkich rozcieńczeniach pozostaje bez zmiany, natomiast masa czynna bromu, jak w danym przypadku, jest oczywiście w roztworach rozcieńczonych mniejsza, a więc i szybkość bromowania musi być mniejsza.

Stosunek współczynników k_2 dla $3\,C_6\,H_6$ i $5\,C_6\,H_6$ zależy jednak od ilości użytego do reakcyi katalizatora. Bez obecności katalizatora porównywać ich niepodobna, gdyż rekcya odbywa się zbyt powolnie. Z tablic wynika, że wobec 2% jodu $\frac{K_{3C_2H_6}}{K_{5C_6H_6}} = 6{\cdot}6$ a wobec 1·13% jodu $= 4{\cdot}0$.

Ta sama więc ilość jodu wobec rozmaitych koncentracyi różne wywiera działanie. Jest to, jak zobaczymy, fakt bardzo ważny dla teoryi katalitycznego działania jodu.

Wpływ ilości katalizatora na szybkość reakcyi okazuje nam poniższa tablica obrachowana z tablic XVI — XIX, gdzie w szpalcie I. (I/I_0) podany jest stosunek ilości katalizatora, w szpalcie zaś II. (K/K_0) stosunek odpowiednich wartości współczynników k_2 w szpalcie III — stosunek $\alpha = K/K_0 : I/I_0$. Za podstawę rachunku wzięte jest to doświadczenie, w którem znajduje się najmniej jodu.

Tablica XX.

I (I/I_0)	II (K/K_0)	α
	Br_2 – $3\,C_6\,H_6$.	
$\frac{0{\cdot}113}{0{\cdot}054} = 2{\cdot}1$	$\frac{0{\cdot}266}{0{\cdot}138} = 1{\cdot}9$	0·9
$\frac{0{\cdot}200}{0{\cdot}054} = 3{\cdot}7$	$\frac{2{\cdot}060}{0{\cdot}138} = 14{\cdot}7$	4·0
$\frac{0{\cdot}4}{0{\cdot}054} = 7{\cdot}4$	$\frac{8{\cdot}5}{0{\cdot}138} = 62$	8·4

[1]) Van't Hoff i Cohen. Studien zur chemischen Dynamik str. 29.

I (I/I_0)	II (K/K_0)	α
	$Br_2 + 5\,C_6\,H_6$.	
$\frac{2\cdot0}{1\cdot13} = 1\cdot8$	$\frac{0\cdot314}{0\cdot0705} = 4\cdot5$	2·5
$\frac{5\cdot33}{1\cdot13} = 4\cdot7$	$\frac{1\cdot295}{0\cdot0705} = 18\cdot4$	3·9
	$Br_2 + 10\,C_6\,H_6$.	
$\frac{10\cdot05}{11\cdot07} = 1\cdot27$	$\frac{1\cdot44}{1\cdot05} = 1\cdot37$	1·1
$\frac{16\cdot0}{11\cdot07} = 1\cdot45$	$\frac{2\cdot26}{1\cdot05} = 2\cdot15$	1·5
$\frac{21\cdot1}{11\cdot07} = 1\cdot9$	$\frac{4\cdot21}{1\cdot05} = 4\cdot0$	2·1
$\frac{28\cdot1}{11\cdot05} = 2\cdot53$	$\frac{7\cdot53}{1\cdot05} = 7\cdot17$	2·8
	$Br_2 + 3\,C_6\,H_5\,Br$.	
$\frac{2\cdot0}{1\cdot665} = 1\cdot20$	$\frac{0\cdot147}{0\cdot074} = 2\cdot0$ (?)	1·66 (?)
$\frac{3\cdot32}{1\cdot655} = 2\cdot0$	$\frac{0\cdot217}{0\cdot074} = 2\cdot95$	1·48
$\frac{4\cdot0}{1\cdot665} = 2\cdot4$	$\frac{0\cdot373}{0\cdot074} = 5\cdot04$	2·1
$\frac{6\cdot66}{1\cdot665} = 4\cdot0$	$\frac{0\cdot791}{0\cdot074} = 10\cdot9$	2·72

Ze wszystkich szeregów obliczeń wypada zgodnie, że szybkość reakcyi wzrasta daleko szybciej od ilości dodanego katalizatora. Liczby w szpalcie III (α) wykazują stałą dążność do wzrostu. I ten fakt dla teoryi katalitycznego działania jodu jest bardzo ważny.

Woda.

Wielokrotnie już dostrzegano przyspieszający wpływ wilgoci na przebieg reakcyi chemicznych. Ażeby określić wpływ obecności wody na szybkość bromowania dodawałem do zwykłej mieszaniny $Br_2 + 3\,C_6\,H_6$ wodę w ilości 0·5 cm^3 na jeden gram użytego bromu. W tak przygotowanych próbówkach ciśnienie oczywiście się nie wytwarzało, gdyż woda pochłaniała tworzący się H Br.

Tablica XXI.

t	a	x	$x^0/_0$	k_1	k_2
4	1·014	0·212	20·9	0 0255	0·0661
12	1·143	0·380	33·1	0·0145	0·0413
21	1·078	0·479	44·4	0·0121	0·0381
29	1·337	0·788	58·9	0.0133	0·0494
39	1·628	1·086	66·7	0·0122	0·0513
86	1·483	1·277	86·1	0·0100	0·0720
					0·0530

W obecności wody więc bromowanie odbywa się prawie dwa razy szybciej, niż w razie użycia suchych odczynników. Przyspieszenie jest jednak zbyt małe, aby posiadać mogło praktyczną wartość, wskazuje jednak, że do celów preparacyjnych osuszanie preparatów nie jest pożądane. Zmiany szybkości tu obserwowaną nie można przypisywać brakowi ciśnienia w tym przypadku: ze wszystkich bowiem dotychczasowych doświadczeń[1]) wynika, że ciśnienie nawet bardzo znaczne. dochodzące do 500 atmosfer — wogóle wywiera bardzo mały wpływ na szybkość reakcyi.

Streszczając doświadczenie powyższe nad katalityczną dzielnością przenośników bromu możemy powiedzieć:

1) Działanie katalityczne jest indywidualne i zależy nietylko od katalizatora, ale i od natury ciała bromowanego;

2) Dla benzolu i bromobenzolu skala katalitycznej dzielności przenośników przedstawiałaby się w następującym porządku: 1) sole glinowe, 2) sole talowe. 3) sole żelaza, 4) jod, 5) sole antymonu, 6) połączenia fosforu.

Teorye katalizy, a w szczególności teorye przenośników bromu.

Jeśli rozpatrywać zjawisko katalizy z czysto formalnego punktu widzenia. to ani jego określenie, ani wyprowadzenie odpowiednich wzorów na wszystkie przypadki, które tu wydarzyć się mogą, nie przedstawia żadnej trudności. Uczynił to wyczerpująco Ostwald w swem wielkiem dziele: Handbuch der allgemeinen Chemie (II,

[1]) p. V. Rothmund. Zeit. phys. Chemie 20, 169.

2, str. 262 i nast.). Natomiast jednak nie posiadamy dotąd rzeczywistej teoryi zjawisk katalitycznych. Niewątpliwie pod mianem katalizy połączone są bardzo różnorodne zjawiska, które do jednej przyczyny sprowadzić się nie dadzą, i właśnie to połączenie w jedną grupę zjawisk różnorodnych jest również niemałą przeszkodą teoretycznego ich ujęcia. Możnaby tu rozróżnić niejako trzy grupy zjawisk, z których każda posiada odrębne cechy.

1) Właściwe działanie katalityczne (Katalyse im engeren Sinne). Zaliczam tu zjawiska, w których przypuszczenie jakiejkolwiek reakcyi pobocznej między katalizatorem a ciałami reagującemi jest niemal wykluczone, sama zaś mieszanina reagująca znajduje się w postaci zupełnie jednorodnej. Podobne przykłady najciemniejsze pod względem teoretycznym, najlepiej poznane są ilościowo, gdyż dają najlepsze warunki do badań dynamicznych Tu należą najdawniej znane przykłady katalitycznego działania ionów wodorowych, n. p. inwersya cukru, kataliza estru metylowego; z nowszych przykładów wpływ różnych ciał organicznych na szybkość utlenienia siarczynu sodowego[1]), wpływ soli nieorganicznych na reakcyą między jodkiem potasowym i nadsiarkanem potasowym[2]) We wszystkich tych przykładach wzrost współczynników szybkości jest proporcyonalny do ilości katalizatora.

2) Działanie katalityczne przez zetknięcie (Eigentliche Kontaktwirkungen). Tu należą przedewszystkiem działania metali bądź w postaci stałej, bądź w postaci rozczynów koloidalnych, zwłaszcza zaś platyny i palladu na reakcyę tworzenia się wody z H_2 i O. na syntezę SO_3 z SO_2 i O, na rozkład H_2O_2 i t. d.; następnie wpływ natury ścian szklanych na przebieg różnych reakcyi gazowych[3]). Proporcyonalności między współczynnikami szybkości a ilością katalizatora już tu nie napotykamy, i wzory, które z doświadczeń wyprowadzić można dla określenia wpływu ilości katalizatora, mają znaczenie tylko co do ściśle oznaczonych okresów koncentracyi. Tak np. w badaniach swoich nad rozkładem H_2O_2 przez koloidalne roztwory platyny G. Bredig i Müller v. Berneck stwierdzili, że jeśli zmieniać koncentracyę platyny w postępie geometrycznym, to i współ-

[1]) Zeit. physik. Chemie 26, 523.
[2]) Zeit. physik. Ch. 27, 495.
[3]) Van't Hoff-Cohen. Studien zur chemischen Dynamik.

czynniki szybkości zmieniają się w postępie geometrycznym, ale i z innym wykładnikiem [1]). W swoim przypadku znajdują więc wzór

$$\frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^b$$

Wykładnik b wynosił w ich doświadczeniach 1·59. Wzór tego samego typu, ale z innym wykładnikiem, równym 0·763, wyraża znów, według doświadczeń Paula i Kroniga, działanie rozczynów sublimatu na spory wąglikowe, gdzie więc tak samo, jak w poprzednim przykładzie, reakcya odbywa się między ośrodkiem jednorodnym i różnorodną, a niezmiernie drobną zawiesiną. W tych przykładach katalizy w ośrodku niejednorodnym niewątpliwie bardzo ważną rolę gra zwiększenie powierzchni kontaktu i działanie czynnych na tych powierzchniach sił napięcia powierzchniowego, ale że nie jest to jedynym czynnikiem o tem świadczą piękne badania Brediga [2]). Wpływać tu również może rozpuszczalność ciał reagujących w substancyi katalizującej i ewentualnie większa szybkość reakcyi w tym właśnie ośrodku. Pomimo znacznej liczby prac, wykonanych nad katalizami tego właśnie typu, nie znajdujemy badań, zmierzających systematycznie do rozstrzygnięcia między wszystkiemi możliwemi tu przypuszczeniami.

3) Kataliza przez reakcye pośredniczące. Pod tą nazwą obejmuję przykłady, gdzie przyspieszenie reakcyi polegać może na reakcyach pobocznych, które zachodzą między katalizatorem a jednem z ciał reagujących. Ten sposób tłumaczenia próbowano niesłusznie stosować do wszystkich zjawisk katalitycznych, niesłusznie tem bardziej, że nawet w tych przykładach, gdzie wydaje się bardzo prawdopodobnym, nie został jeszcze dotąd przeprowadzony ilościowo. Z przykładów, które tu należą, wymienić można n. p. doświadczenia Bertranda nad utlenianiem ciał organicznych w obecności soli manganu [3]), Ochsa nad utlenianiem kwasu siarkawego w obecności soli żelazawych [4]), J. Wagnera nad działaniem $KMnO_4$ na HCl [5]) i inne.

---

[1]) Zeit. physik. Chemie 31, 313.

[2]) L. c. str. 341. Żelatyna n. p. tlenek żelazowy, krzemionka i tlenek glinowy nie wywierają katalitycznego wpływu na rozkład H_2O_2.

[3]) Comptes rendus 124, 1855.

[4]) Inaug. Dissert. Göttingen 1895.

[5]) Zeit. physik. Ch. 28, 77.

Hypotezy reakcyi pośredniczących, bardzo ponętnej, nie stwierdzono jednak niezbicie w żadnym dotąd przypadku. Jeśli bowiem szybkość działania ciała A na ciało B zwiększa się wskutek obecności ciała C, a to dlatego, iż A łączy się z C, a to połączenie następnie dopiero działa na B, według schematycznych wzorów

$$A + C = AC$$
$$AC + B = AB + C,$$

które to C na nowo łączyć się może z dalszą ilością A, to do potwierdzenia tej hypotezy nie wystarcza nawet stwierdzić, że A łączyć się może z C, a AC działać na B, ale należy dowieść. że szybkość reakcyi $A + C = AC$ (1) i $AC + B = AB + C$ (2) większą jest niż szybkość działania samego A na B, oraz że suma szybkości, obserwowana w obu tych reakcyach (1) i (2) jest ta suma, którą obserwujemy, działając ciałem A na B w obecności katalizatora C. Tego rodzaju systematycznych badań dla rozstrzygnięcia przyczyn katalizy dotąd, o ile mi wiadomo, nie wykonano. Nie rozróżniano bowiem dotąd z dostateczną ścisłością między rozmaitymi rodzajami katalizy, która do jednej zawsze przyczyny sprowadzić się nie da.

Pewne wskazówki, czy w danej katalizie mamy do czynienia z reakcyami pośredniczącemi, czy też nie, może nam dać zależność szybkości reakcyi od ilości katalizatora. W pierwszym bowiem razie nie możemy się spodziewać proporcyonalności między temi dwiema wielkościami, gdyż dzielność katalityczna zależeć będzie przedewszystkiem od szybkości reakcyi, która się między katalizatorem a jednem z ciał reagujących odbywa, ta zaś w sposób najrozmaitszy od koncentracyi katalizatora zależeć może. Jeśli więc badając katalizatory nie napotykamy prostej zależności między ich stężeniem a szybkością reakcyi, jeśli zależność ta, wbrew temu, co spotykamy np. powszechnie w katalizie pierwszego typu, jest dla każdego katalizatora odmienna, to ze znacznem prawdopodobieństwem wnioskować możemy, że zachodzą reakcye pośredniczące i one to wywołują przyspieszenie katalityczne.

Takie właśnie zachowanie znajdujemy w przenośnikach bromu, gdzie np., jak z tablicy XX wynika, przy dodawaniu jodu szybkość reakcyi wzrasta o wiele prędzej od ilości obecnego katalizatora Tak samo niewątpliwie zachowuje się bromek glinowy (p. wyżej) choć liczby odnoszące się do tego ciała są mniej dokładne. To

czyni hypotezę reakcyi pośredniczących dla wytłumaczenia wpływu przenośników bardzo prawdopodobną, i jest też ona najwięcej rozpowszechniona, choć brak jej jeszcze stanowczego potwierdzenia. Według Gattermana działanie jodu sprowadzać się ma do tworzenia się bromku jodu według wzoru $J_2 + Br_2 = 2JBr$, utworzony zaś bromek jodu pod działaniem ciała bromowanego odczepiać ma w stanie atomowym brom, jod zaś wydzielony może napowrót łączyć się z nową ilością bromu. Dzielność katalityczna jodu musi więc przedewszystkiem zależeć od szybkości reakcyi między jodem a bromem, od stanu równowagi między $J_2 + Br_2 = 2JBr$, od wpływu koncentracyi na stan tej równowagi, tj. od szeregu wielkości, które w rozczynie benzolowym nawet zgoła badać się nie dadzą, gdyż reakcya bromowania C_6H_6 będzie dla badania tego przeszkodą, badanie zaś w innym rozczynniku np. w CS_2 dać może wnioski, które tylko pośrednio do przypadku w innym rozczynniku przenieść się dadzą. Jakbądź, jeśli ta hypoteza działania jodu jest słuszną, to należy się spodziewać, że benzolowy roztwór już gotowego JBr szybcej będzie się bromował, niż benzolowy roztwór bromu i jodu oddzielnie, ale w ilościach odpowiadających utworzeniu JBr. Ze wzoru JBr wynika na 1 gr. bromu 1·586 gr. jodu, że zaś taka ilość jodu nie rozpuszcza się w 10 C_6H_6 (5·52 cm^3 C_6H_6), porównanie obu działań (JBr i J + Br) musiałem prowadzić w mieszaninach więcej rozcieńczonych według wzoru $Br_2 + 30\,C_6H_6$ (na jeden gr. bromu — 16·6 cm^3 C_6H_6) i $2JBr + 30\,C_6H_6$. JBr sporządzałem działaniem bromu na jod według Bornemann'a [1]). Po 4 dobach w temp. 25° znaleziono:

co do JBr (1·982 gr. JBr + 12·60 $cm^3 C_6H_6$)
stratę 0·348 gr. bromu = 45·4%
co do $Br_2 + J_2$ (1·212 gr. bromu + 1·918 gr. jodu + 20·0 cm^3 C_6H_6)
stratę 0·241 gr. bromu = 19·8%

Stąd wynika, że istotnie bromek jodu działa szybciej bromująco, aniżeli odpowiednia mieszanina bromu i jodu, co popiera również hypotezę, iż działanie katalityczne jodu polega na tworzeniu się bromku jodowego.

Fakt, że w doświadczeniach $Br_2 + 10\,C_6H_6$ ze znaczniejszą ilością jodu (p. tab. XIX) reakcya przebiega tylko do pewnej granicy, która przy 28·1% jodu wynosi 85·7%, przy 21·07% jodu —

[1]) Lieb. Ann. 189, 183.

87·5%, i że ilości wolnego bromu w stosunku do obecnych ilości jodu odpowiadają w pewnem przybliżeniu stosunkowi bromu do jodu w połączeniu JBr (1·9 i 1·7 zamiast teoretycznego 1·6) — zdaje się wskazywać również na tworzenie się połączeń bromu i jodu, dla których zależność stanów równowagi od koncentracyi jest nam jeszcze nie znana.

O wiele mniej stwierdzone są doświadczalnie hypotezy tyczące się działalności katalitycznej soli żelaza i glinu. Przypuszczenie, że działalność soli żelazowych polega na ich kolejnej redukcyi pod działaniem benzolu i utlenieniu pod wpływem bromu, nie jest prawdopodobne, gdyż z doświadczeń A. Page [1]) wynika, że nawet w temperaturze 100° benzol nie odtlenia chlorku żelazowego. Jeśli więc podobne przypuszczenie do dnia dzisiejszego napotyka się w tak wyśmienitej pod wielu względami książce, jak Gattermana Praxis des organischen Chemikers, to mamy w tem dowód, jak łatwo, i chętnie tworzy się dla objaśnienia zjawisk katalitycznych hypotezy, nie troszcząc się wiele o ich doświadczalne potwierdzenie. Zarówno co do soli żelaza, jak też i co do soli glinowych, o wiele prawdopodobniejsza jest hypoteza tworzenia się połączeń przejściowych między katalizatorem a ciałem bromowanem (benzolem. bromobenzolem etc.). Hypotezę tę potwierdza to, że Gustavsonowi, który pierwszy zwrócił uwagę na sole glinowe jako przenośniki bromu, udało się wyodrębnić połączenia drobinowe o wzorach $AlBr_3 . 6C_6H_6$; $AlBr_3 . 6C_7H_8$ [2]); $AlCl_3 . 6C_6H_6$; $AlCl_3 . 6C_7H_8$ [3]). Wszystkie te połączenia reagują z bromem bardzo gwałtownie; natomiast jednak same tworzą się b. powolnie i są bardzo mało rozpuszczalne w nadmiarze benzolu lub toluolu. Połączenie drobinowe z bromkiem glinowym daje również i nitrobenzol, ale ani to połączenie, ani nitrobenzol, w którym rozpuszczone są sole glinowe, działaniu bromu nie ulegają. To w znacznym stopniu ogranicza w tym przypadku wartość hypotezy reakcyi pośredniczących, bo mamy zatem przypadki, w których ciało znane jako skuteczny katalizator w kilku reakcyach, w jednej z reakcyi zupełnie analogicznych nie wywiera działania, aczkolwiek również tworzyć może addycyjne połączenia drobinowe. Jakbądź hypoteza

[1]) Lieb. Ann. 225, 205.
[2]) Berichte Deut. Ch. Gesell. 11, 1841.
[3]) Berichte Deut. Ch. Gesell. 11, 2152.

reakcyj pośredniczących wydaje się najprawdopodobniejszą co do przenośników bromu; w przypadku jodu, w którym przez zmniejszenie koncentracyi bromu można osiągnąć zupełnie ścisłe wyniki, nie ustępujące innym łatwiejszym badaniom dynamicznym, przedstawia się bardzo ponętna możliwość doświadczalnego i ścisłego stwierdzenia jednej z bardzo rozpowszechnionych teoryi katalizy. Pozostawiając sobie to badanie jako najbliższy cel, zwracam tu uwagę na jego możliwość.

Obecnie, skoro zgromadzono już obszerny materyał najróżnorodniejszych reakcyi katalitycznych, zadaniem dalszych badań w tej dziedzinie powinno być doświadczalne sprawdzanie teoryi tego zjawiska. Systematyka zjawisk katalitycznych, rozwinięta powyżej i oparta na zależności, jaka zachodzić może między ilością katalizatora a współczynnikami szybkości, może mieć dla tych badań pewną wartość — wobec zamieszania i niejasności, jakie dotąd z pojęciem katalizy nieraz są związane.

Część druga.

1. O bromowaniu fenolu.

Brom w najrozmaitszych rozpuszczalnikach działa natychmiastowo zarówno na fenol, jak i na analinę. Podczas działania ilości równoważnych $Br_2 + C_6H_5OH$ (160 gr. bromu na 94 gr. fenolu) w rozczynnikach organicznych np. CS_2, CCl_4, $CHCl_3$, CH_3COOH powstaje przeważnie mieszanina orto i para monobromofenolu [1]). Otrzymanie monobromopochodnych aniliny przez bezpośrednie jej bromowanie nie odbywa się dogodnie, gdyż już w rozczynach kwasu octowego reakcya posuwa się dalej [2]). W rozczynach wodnych podczas działania wody bromowej reakcya w obu przypadkach prowadzi do utworzenia trójbromopochodnych: trójbromofenolu i trójbromoaniliny [3]). Mamy tu jeden z licznych przykładów wpływu środowiska na szybkość reakcyi. Szybkość bromowania w rozczynach wodnych jest o tyle powiększona, że nie jeden, ale trzy atomy bromu w fe-

[1]) Lieb. Ann. 137, 197. W. Körner: Über Bromsubstitutionsprodukte des Phenylalkohols.

[2]) Beilstein II, 315, 316.

[3]) Lieb. Ann. 44, 291.

nolu lub anilinie podstawić się mogą. To zachowanie rozczynów wodnych w tym przypadku zgodne jest z wynikami badań Mienszutkina, który szczegółowo zajmował się studyami nad wpływem środowiska na szybkość reakcyi [1]) i przekonał się, że zwłaszcza związki wodorotlenowe znacznie przyspieszają szybkość reakcyi.

Tworzenie się bromoanilin i bromofenoli należy do najszybszych reakcyi w chemii organicznej, śledzić więc jej przebieg w czasie jest rzeczą niemożliwą. Można jednak porównać szybkość bromowania fenolu i aniliny z szybkością innej jakiej reakcyi, również „natychmiastowej" i w ten sposób pośrednio porównać ich szybkości między sobą. Chociaż bowiem same współczynniki szybkości dwu reakcyj k_1 i k_2 mogą być tak wielkie, że wymierzyć zupełnie się nie dadzą, stosunek ich k_1/k_2 może się wyrazić przez pewną oznaczoną wielkość skończoną [2]). Najstosowniejszem wydało mi się porównać szybkość bromowania fenolu i aniliny z reakcyą, która służy zwykle do ilościowego oznaczania wolnego bromu, z szybkością działania bromu na jodek potasowy. Skoro podziałamy wodą bromową na równoważną ilość jodku potasowego w obecności równoważnej ilości fenolu lub aniliny, to nie znajdujemy później całej odpowiedniej ilości jodu, ale tylko pewną część, gdyż druga część bromu poszła na reakcyą z fenolem. Następuje więc podział bromu między dwa ciała oń się współubiegające: dwie reakcye przebiegają jednocześnie:

(1) $$Br + KJ = KBr + J$$

(2) $$mBr_2 + C_6H_5OH = C_6H_{5-m}Br_mOH + mHBr;$$

m nawet w wodnym rozczynie nie zawsze musi być równe 3, jeśli bowiem fenol użyty jest w znacznym nadmiarze mogą się również tworzyć produkty mniej zbromowane.

---

[1]) Zeitschrift phys. Ch. — passim.

[2]) Interesującą wzmiankę o różnicy w szybkości reakcyi „natychmiastowych" spotkałem w rozprawie A. Findlay'a: Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen (Zeits. phys. Chemie 34, 428). Strącając azotan ołowiony mieszaniną siarkanu i jodku sodowego, Findlay dostrzegł, że bez względu na ostateczny w danym przypadku stan równowagi między $PbSO_4$ i PbJ_2, w pierwszej chwili powstawał zawsze jodek ołowiowy, który dopiero po pewnym czasie — nader zmiennym — przechodził na $PbSO_4$. Zjawisko, którego zresztą Findlay dalej nie badał, jest tu jednak więcej skomplikowane, gdyż prócz różnicy w samej szybkości tworzenia PbJ_2 i $PbSO_4$ wchodzi jeszcze w grę mniejsza lub większa zdolność przesycania się tych roztworów.

Teoryę takich reakcyi współrzędnych (Nebenreactionen) rozwinął Ostwald[1]) i wyprowadził również do tych przypadków się odnoszące wzory w postaci ogólnej, nie rozwijając ich szczególniej, gdyż jak zaznacza „podobne przypadki, aczkolwiek pospolite w praktyce laboratoryjnej i technicznej, nie były dotąd badane dynamicznie".

Wzory wyprowadzone przez Ostwalda nie dają się bezpośrednio stosować do przypadku, który tu nas zajmuje, tj. gdy obie reakcye współrzędne przebiegają z szybkością nieskończenie wielką. Teorya Ostwalda daje się streścić w kilku słowach, jak następuje: Niechaj w środowisku przebiega z jednem ciałem kilka reakcyi:

$$A + B = AB$$
$$A + C = AC$$
$$A + D = AD \text{ itd. o współczynnikach } k_1, k_2, k_3.$$

Badając przebieg znikania ciała A w czasie, otrzymamy równanie ogólnego wzoru:

$$\frac{dt}{dx} = (k_1 + k_2 + k_3)\, f.\ (A-x),\ (B-x),\ (C-x),\ D-x),$$

skąd otrzymać możemy summę $k_1 + k_2 + k_3$.

Ażeby oznaczyć same wielkości k_1, k_2, k_3 musimy mieć jeszcze szereg równań wyrażających stosunek k_1/k_2, k_1/k_3 itd. Stosunki te otrzymujemy znów, porównywając po upływie dowolnego czasu ilości x_1, x_2, x_3 produktów AB, AC, AD, które się w każdej z osobna reakcyi utworzyły. Wtedy bowiem mamy $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}$, $\frac{k_1}{k_3} = \frac{x_1}{x_3}$, gdyż „ilości utworzonych produktów w każdej chwili są proporcyonalne do współczynników szybkości, oraz do koncentracyi, które w obu reakcyach w każdej chwili są jednakowe". Ta druga część teoryi Ostwalda (pierwsza naszego przypadku się nie tyczy, gdyż obie reakcye są natychmiastowe) nie zawsze jest słuszną. Absolutnie jest ona słuszną co do reakcyi jednodrobinowych, oraz co do takich reakcyi wielodrobinowych, gdzie koncentracye obu działających ciał podczas reakcyi jednakowej ulegają zmianie. Tak się dzieje, skoro dwa ciała reagują ze sobą według dwu odmiennych wzorów, dając dwa produkty np.

[1]) Handbuch der allgem. Chemie 2. II, 249.

$$C_6H_5OH + Br_2 = 1)\ o.\ C_6H_4BrOH + HBr$$
$$2)\ p.\ C_6H_4BrOH + HBr$$
$$C_6H_5OH + HNO_3 = o.\ C_6H_4NO_2OH + HBr$$
$$p.\ C_6H_4NO_2OH + HBr.$$

Wtedy oczywiście w każdej chwili koncentracya fenolu i bromu lub kwasu azotowego jest jednakowa i stosunek *orto* i *para* połączeń będzie zawsze jednakowy i niezależny od postępu całej reakcyi [1]). W wypadku zaś działania trzech ciał założenie $k_1/k_2 = x_1/x_2$ nie jest słuszne, gdyż stosunek koncentracyi jodku potasu i fenolu przesuwa się na niekorzyść pierwszego — i im późniejsza jest faza reakcyi, tem mniej bromu oczywiście reagować może z jodkiem potasowym. Doświadczenie potwierdza ten wniosek. Skoro sporządzamy roztwór równoważnych ilości jodku potasowego i fenolu, to po przylaniu równoważnej ilości wody bromowej w warunkach opisanych poniżej znajdujemy tylko, że 0·753 części reagowało z jodkiem potasowym, reszta zaś (0·247) poszła na reakcyę z fenolem. Rozbijając tę reakcyę na kilka części, możemy się przekonać, że po przylaniu:

					do KJ	do fenolu
$^1/_7$	części	wody	bromowej	idzie	0·886	0·114
$^2/_7$	„	„	„	„	0·868	0·132
$^3/_7$	„	„	„	„	0·863	0·137
$^5/_7$	„	„	„	„	0·841	0·159
$^6/_7$	„	„	„	„	0·780	0·220
$^7/_7$	„	„	„	„	0·753	0·247

W pierwszych fazach reakcyi daleko więcej bromu łączy się z jodkiem potasowym, niż w następnych. Z danych powyższej tablicy łatwo obliczyć, że

z pierwszej	$^1/_7$	równoważnika	do	KJ	idzie	0·886	równ.
z drugiej	„	„	„	„	„	0·850	„
z trzeciej	„	„	„	„	„	0·832	„
z czwartej i piątej	„	„	„	„	„	0·808	„
z szóstej i siódmej tylko		„	„	„	„	0·523	„

[1]) Badanie tych wypadków znajduje się w toku.

Ażeby obliczyć stosunek współczynników k_1/k_2 dwu reakcyi obecnie nas tu zajmujących, załóżmy początkowo, że wszystkie trzy ciała działające na początku reakcyi są obecne w ilości równoważnej $= a$. Niechaj w końcu reakcyi. po upływie czasu t ilość wydzielonego jodu z jodku potasowego będzie x_1, ilość zbromowanego fenolu $x_2 = a - x_1$; wtedy mamy oczywiście [1]):

$$k_1 = \frac{1}{t} \frac{x_1}{a - x_1}; \quad k_1 t = \frac{x_1}{a - x_1}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x_2}{a - x_2}; \quad k_2 t = \frac{x_2}{a - x_2},$$

skąd otrzymujemy

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{a - x_1}, \frac{(a - x_2)}{x_2} = \left(\frac{x_1}{x_2}\right)^2 \tag{1}$$

Jeśli jedno z działających ciał, np. fenol, jest w ilości nierównoważnej $= b$ równoważnikom, to mamy [2])

$$k_1 = \frac{1}{t} \frac{x_1}{a - x_1}; \quad k_1 t = \frac{x_1}{a - x_1}$$

$$k_2 = \frac{1}{t(b - a)} l. \frac{(b - x_2)\, a}{b\,(a - x_2)}; \quad k_2 t = \frac{ln \frac{a\,(b - x_2)}{b\,(a - x_2)}}{b - a},$$

skąd

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1\,(b - a)}{(a - x_1)} \cdot \frac{1}{ln \frac{a\,(b - x_2)}{b\,(a - x_2)}} \tag{2}$$

Możność stosowania tych wzorów (1) i (2) opiera się na dwu założeniach: 1) same reakcye muszą być niezmienne, t. j. muszą prowadzić do jednakowych, zawsze tych samych produktów. W reakcyi bromu z fenolem nie koniecznie ma to miejsce i zobaczymy poniżej, że liczby obrachowane według tych właśnie wzorów wskażą nam z całą pewnością na tę zmianę w produktach otrzymanych podczas reakcyi; 2) czas trwania obu reakcyi musi być jednakowy, gdyż w liczniku i mianowniku skróciliśmy t. Gdybyśmy stosowali

[1]) v. Ostwald. Handbuch der allgem. Chemie 2. II. 212.

[2]) v. Ostwald. Handbuch der allgem. Chemie 2. II. 212.

ten wzór do reakcyi wolno przebiegającej, to oczywiście warunek ten nie stanowiłby żadnej przeszkody; w obecnym jednak przykładzie warunek ten musimy założyć à priori, że woda bromowa, dodana do jodku potasu i fenolu, znika jednocześnie w obu reakcyach.

Metoda doświadczeń. Wodę bromową, której miano oznaczałem przed każdem doświadczeniem (koncentracya wody bromowej wynosiła przeciętnie 2·0 do 2·4 $^1/_{10}$ n. Br.) umieszczałem biurecie i do mieszaniny zawierającej jodek potasowy i badane ciało organiczne w ilościach oznaczonych i odniesionych do 10 cm^3 wody bromowej, przylewałem szybko 10 cm^3 wody br., zanurzywszy koniec biurety pod powierzchnią badanych roztworów. Wydzielony jod miareczkowałem tiosiarkanem sodowym i $^1/_{10}$ n. jodem. Ilość równoważną jodku potasu brałem, sporządziwszy uprzednio $^2/_{10}$ n. roztwór KJ i przylewając odpowiednią ilość tego roztworu wedle każdoczesnego miana wody bromowej. Miano fenolu, o., p. bromofenoli, i aniliny wobec wody bromowej oznaczałem zawsze empirycznie, przylewając wodę bromową do 10 cm^3 roztworów tych ciał dopóty, dopóki nie wystąpiło żółte zabarwienie wody bromowej; dodawałem następnie jodku potasowego i wydzielony jod miareczkowałem $Na_2S_2O_3$ i $^1/_{10}$ n. jodem.[1]) Pod nazwą więc „równoważnej ilości“ fenolu np. wobec bromu rozumiem tę ilość, która odpowiada mu według reakcyi $3\,Br_2 + C_6H_5OH = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr$. Wobec tego zjawia się pytanie, czy do tej reakcyi mamy prawo stosować wzór reakcyi dwudrobinowej, czy raczej nie należałoby w tym przypadku stosownie do liczby działających drobin użyć wzoru reakcyi czterodrobinowej. Doświadczenie jednak pokazuje, że we wszystkich prawie znanych przypadkach reakcye wielodrobinowe przebiegają według wzorów prostszych, niżby to z równania reakcyi wynikać winno, tak, że w całej literaturze znany jest tylko jeden przykład reakcyi trójdrobinowej [2]) i często nie liczba działających drobin, ale liczba działających rodzajów ciał o typie reakcyi decyduje. W zajmującym więc nas przypadku można śmiało stosować o wiele prostszy i łatwiejszy dla rachunków wzór dwudrobinowy.

Ażeby otrzymywać zgodne rezultaty, trzeba na dwie okoliczności zwrócić staranną uwagę: na koncentracyę roztworów, oraz

---

[1]) Degener. Berichte deutch. ch. Gesell. 11, 1687. Miareczkowanie fenolu wodą bromową podane jest jeszcze kilkakroć później przez rozmaitych autorów.

[2]) Zeits. Physik. Chemie 16 546.

na temperaturę. Oba te czynniki wpływają bowiem w znacznym stopniu na rozdział bromu między jodek potasowy a fenol lub anilinę: w miarę zmniejszania się koncentracyi i podwyższenia temperatury coraz więcej bromu reaguje z fenolem, a coraz mniej wydziela się jodu. Postępowałem więc tak, że mieszaninę odpowiedniej ilości KJ i fenolu rozcieńczałem do jednakowej zawsze objętości 100 cm^3 i ogrzewałem ten roztwór w miseczce porcelanowej do temperatury 25°, poczem dopiero szybko przylewałem wodę bromową z biurety. Z powodu, że brom reaguje natychmiast z tą tylko częścią cieczy, z którą się styka, pozostawało także przekonać się, czy sposób, ewentualnie szybkość przylewania wody bromowej nie wpływa na rozdział ostateczny. Między liczbami, które się otrzymuje przylewając wodę bromową kroplami tak, że czas przylania 10 cm^3 wynosił cztery minuty, a temi, gdy się przylewa wodę bromową bardzo szybko (ca. 15 sek.), różnice wynoszą mniej więcej 1—2%, a mianowicie w pierwszym przypadku mniej bromu reaguje z jodkiem potasowym. W doświadczeniach niżej przytoczonych wodę bromową przylewałem zawsze bardzo szybko i tylko ostatnie krople dla dokładnego odmierzenia objętości cieczy w biurecie przylewałem powoli. Przy zachowaniu tych warunków można otrzymywać rezultaty zupełnie zgodne między sobą, których różnice nie przewyższają nigdy 1%. Np. dla podziału bromu (10 cm^3 w. br. 2·2$^1/_{10}$ n.) między 1 równoważnik KJ (11·0 cm^3 $^2/_{10}$. n. KJ) i 1 równoważnik fenolu przy $t = 25°$, $V = 100$ cm^3 znaleziono zamiast równoważnej ilości jodu tylko 75·5%, 75·5%, 75·2%, 74·9% — średnio 75·3% jodu.

Liczby podawane w następnych tablicach są przeciętną z 3 zgodnych ze sobą oznaczeń.

Tablica I.

Brom, jodek potasowy i fenol.

a — liczba równoważników fenolu lub jodku potasowego, w odniesieniu do 10 cm^3 wody bromowej = 1.

x_1 — ilość wydzielonego jodu = ilości bromu, który działał na KJ.

$x_2 = a - x$, ilość bromu, która weszła w reakcyę z fenolem.

k_1/k_2 — stosunek współczynników szybkości obu reakcyi, obliczony według wzorów (1) i (2).

$T = 25°$; V (Ogólna objętość cieczy przed reakcyą) = 100 cm^3.

1) Nadmiar fenolu: a oznacza równoważniki fenolu.

1 równ. Br + 1 równ. KJ + a równ. fenolu.

a	x_1	x_2	k_1/k_2	Uwagi:
1	0·753	0·247	9·3	
2	0·609	0·391	5·5	po przylaniu wody bromowej powstaje osad, składający się z jodu i z trójbromofenolu.
3	0·535	0·465	5·07	
4	0·506	0·494	5·58	
5	0·457	0·543	5·03	
6	0·425	0·575	4·90	
10	0·3665	0·6335	5·5	
15	0·269	0·731	4·05	osad jodu ani trójbromofenolu się nie wydziela.

2) Nadmiar jodku potasu. a — oznacza równoważniki KJ.

1 równ. Br + 1 równ. fenolu + a równ. KJ.

1	0·753	0·247	9·5	
2	0·8866	0·1134	12·5	
3	0·9552	0·0448	30	Żaden osad się nie wydziela.
4	0·9774	0·0226		
5	0·9842	0·0158		

Z doświadczeń wykonanych z nadmiarem fenolu wynika, że tylko z wyjątkiem pierwszego doświadczenia, które jednak wielokrotnie sprawdzałem, stosunek k_1/k_2 jest stały i to z dokładnością więcej niż dostateczną przy tego rodzaju pomiarach. W tych więc warunkach reakcya bromu z jodkiem potasowym jest pięć razy szybsza niż reakcya bromu z fenolem. Ostatnia liczba otrzymana przy nadmiarze 15 drobin fenolu okazuje się nieco mniejszą od poprzedzających (4·05 zamiast 5). Przyczyna tego leżeć może jedynie w tem, że przy tak wielkim nadmiarze drobin fenolu bromowanie nie daje już tych samych produktów, co w poprzednich przypadkach, gdzie tworzył się trójbromofenol, — ale prowadzić może przeważnie do fenoli mniej ubromowanych n. p. do monobromofenoli. Pogląd ten potwierdza się tem, że 1) wprowadzenie pierwszego bromu w rdzeń odbywa się wogóle prędzej niż wprowadze-

nie następnych (p. część I) i, jak zobaczymy poniżej, o i p. bromofenol bromują się wolniej, niż fenol, 2) że już wobec nadmiaru większego od 10 drobin reakcye dwudrobinowe nie dają się odróżnić od jednodrobinowych i szybkość reakcyi winna już być niezależną od dalszego nadmiaru jednego z działających ciał; jeżeli zatem przy przejściu od 10 do 15 drobin fenolu dostrzegamy jeszcze różnicę w podziale bromu między jodek potasu i fenol, to pochodzić to może jedynie wskutek tego, że tworzą się obecnie inne produkty niż uprzednio o większej szybkości reakcyi.

W razie nadmiaru jodku potasowego stosunek k_1/k_2 zgoła nie jest stały, lecz przeciwnie wzrasta niesłychanie szybko. Po części przyczyną tego zachowania może być małość liczb otrzymywanych, które następnie występują w mianowniku ułamka k_1/k_2 tak, że nie wielka stosunkowo zmyłka w oznaczeniu podziału znaczny błąd w stosunku k_1/k_2 sprowadzić może. Warunki też w tych przykładach nie są identyczne z tymi, które mamy w doświadczeniach z nadmiarem fenolu: tam opada osad jodu i trójbromofenolu, w tych zaś przypadkach zarówno jod — wskutek nadmiaru jodku potasu — jako też i bromofenol pozostają w roztworze.

Wpływ temperatury na podział bromu. Nadmieniłem już wyżej, że podwyższenie temperatury sprawia, iż szybkość bromowania fenolu wzrasta więcej, niż szybkość bromowania jodu, i w wyższej temperaturze mniej bromu reaguje z jodkiem potasowym. Tablica II podaje otrzymane wyniki. Temperatura T. podana z boku każdej szpalty oznacza temperaturę, do której ogrzaną była ciecz, zanim przylano do niej wodę bromową o zwykłej temperaturze pokojowej.

Tablica II.

10 cm³ wody brom. ($2{\cdot}2^1/_{10}$ n. Br.) + 1 równ. KJ + 1 równ. fenolu
$V = 100$ cm³. [1])

T	x_1	x_2
4°	0·811	0·189
25	0·753	0·247
40	0·741	0·259
60	0·660	0·340
80	0·6275	0·3725

[1]) Znakowanie w tej i w następnej tablicy tak jak w tablicy I.

Z tablicy umieszczonej na str. 82 widoczna. że z przylanej $^1/_7$ części bromu do odpowiednich równoważnych ilości KJ i fenolu w temperaturze 25° — 88·64% reaguje z KJ; w temperaturze zaś 80°, jak pokazało doświadczenie, jodu wydziela się mniej, gdyż tylko — 83·58%.

Wpływ koncentracyi. Chcąc zbadać wpływ koncentracyi na podział bromu między jodek potasowy i fenol, należy uwzględnić dwie okoliczności: 1) aby cała objętość cieczy pozostała bez zmiany, t. j. wynosiła jak uprzednio 100 cm³; 2) aby nie tylko stosunek jodku potasu do fenolu, ale i stosunek tych dwu ciał do użytej wody bromowej nie był zmieniony i był zawsze równoważny. Ta sama bowiem koncentracya jodku potasowego i fenolu, ale badana w większej objętości cieczy, daje już inne wyniki, gdyż wskutek natychmiastowości reakcyi brom nie daje się wymieszać z całą cieczą i reaguje tylko z tą jej częścią, z którą się bezpośrednio przy wlewaniu styka. Badanie więc wpływu koncentracyi wykonywałem według następującego schematu:

Tablica III.

$T = 25°$. $V = 100$ cm³.

	x_1	x_2	Uwagi
1 równ. KJ + 1 równ. fen. + 10 cm³ wody br.	0·753	0·247	Opada osad jodu i trójbromofenolu.
2 równ. KJ + 2 równ. fen. + 20 cm³ „ „	0·792	0·208	
4 równ. KJ + 4 równ. fen. + 40 cm³ „ „	0·853	0·147	

Zwiększenie koncentracyi więc — tak samo, jak podwyższenie temperatury — przesuwa podział bromu na korzyść jodku potasowego.

2. Bromowanie o. i p. bromofenoli.

Podział bromu między jodek potasowy a o. i p. bromofenol wykonywałem w ten sam sposób, jak powyżej opisane bromowanie fenolu. o. i p. bromofenol sprowadzone były od Kahlbauma i okazały się preparatami bardzo czystymi, których więcej nie oczyszczałem. Miano ich roztworów wobec bromu oznaczałem empirycznie, miareczkując wodą bromową aż do całkowitego wydzielenia trójbromofenolu i określając nadmiar bromu jodkiem potasowym i tiosiarkanem sodowym.

Tablica IV.

o. Bromofenol

$T = 25^0$. $V = 100$ cm^3.

1) Nadmiar o. bromofenolu. a — równoważniki o. C_6H_4BrOH w odniesieniu do 10 cm^3 wody bromowej.

a	x_1	x_1	k_1/k_2
1	0·768	0·232	10·95
2	0·706	0·294	12·6
3	0·6265	0·3735	10·2
4	0·5805	0·4195	9·6
5	0·526	0·474	8·2
6	0·522	0·478	

2) Nadmiar KJ. a — równow. KJ.

1	0·768	0·232	10·95
2	0·889	0·111	12·9
3	0·937	0·063	17·6

Wpływ temperatury

10 cm^3. w. bromowej + 1 równ. KJ + 1 równ. o. C_6H_4BrOH.

T		
25°	0·768	0·232
40°	0·7535	0·2435
60°	0·7000	0·300
80°	0·554	0·446

Tablica V.

p. Bromofenol

$T = 25^0$. $V = 100$ cm^3.

1) Nadmiar p. bromofenolu; — a oznacza równ. p. C_6H_4BrOH.

1	0·829	0·171	23·72
2	0·75	0·25	19·0
3	0·6375	0·3625	10·9

2) Nadmiar KJ. — a oznacza równ. KJ.

1	0·829	0·171	27·82
2	0·892	0·108	13·5
3	0·904	0·096	9·1
5	0·966	0·034	

Wpływ temperatury.

10 cm³ wody br. + 1 równ. KJ + 1 równ. p. C_6H_4BrOH

T	x_1	x_2
25°	0·829	0·171
40°	0·781	0·219
60°	0·695	0·305
80°	0·637	0·363

Już wobec pięciu równoważników o. bromofenolu dalszy nadmiar tego ciała nie okazuje wpływu na rozdział ostateczny, podczas gdy wobec fenolu nawet powyżej dziesięciu równoważników wpływ nadmiaru fenolu był widoczny. Świadczy to, zarówno jak i dostateczna stałość stosunku $k_1/k_2 = 10{\cdot}3$, że produkty powstające podczas bromowania o. bromofenolu są zawsze jednakowe; nawet w nadmiarze $o.C_6H_4BrOH$ tworzy się więc przeważnie trójbromofenol. Odmiennie zachowuje się p. bromofenol — dla braku materyału nie mogłem go badać w koncentracyach większych niż 3 równoważniki: początkowo bromuje się on o wiele powolniej od o. bromofenolu, stosunek k_1/k_2 nie jest jednak stały, ale zmniejsza się stale i bardzo znacznie. Najprawdopodobniejszem tłómaczeniem tego faktu byłoby przypuszczenie, że w nadmiarze p. C_6H_4BrOH tworzą się tylko dwubromofenole, których tworzenie się jest reakcyą szybszą od tworzenia się trójbromofenolu. Jakbądź, oba bromofenole bromują się wolniej od samego fenolu. Podwyższenie temperatury tak samo, jak wobec fenolu, przesuwa rozdział bromu na korzyść bromofenoli.

3. Bromowanie aniliny.

Świeżo przedestylowaną anilinę rozpuściłem w wodzie i miano tego roztworu oznaczałem tak samo, jak miano fenolu, wodą bromową. Tworzy się wtedy trójbromoanilina (p. topliwości 118°), a nadmiar bromu miareczkuje się jodkiem potasowym i tiosiarkanem sodowym. „Równoważną ilością“ aniliny nazywam tu więc tak samo, jak u fenolu, ilość reagującą z wodą bromową według wzoru:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3HBr.$$

Sposób wykonywania doświadczeń pozostał bez zmiany.

Tablica VI.

$T = 25^0$ $V = 100$ cm^3

1) Nadmiar aniliny. a — oznacza równow. $C_6H_5NH_2$

a	x_1	x_2	k_1/k_2	
1	0·544	0·456	1·40	
2	0·4575	0·5425	1·80	opada osada jodu
3	0·3312	0·6688	1·16	i trójbromoaniliny
4	0·227	0·773	0·7	

2) Nadmiar KJ. a — oznacza równoważniki KJ

1	0·544	0·456	1·4	opada osad trójbro-
2	0·7375	0·2625	2·4	moaniliny
3	0·807	0·193	2·8	
4	0·845	0·155	2·96	osad żaden się
5	0·869	0·131	2·97	nie tworzy
7	0·8904	0·1096	3·10	

Wpływ temperatury.

10 cm^3 wody br. + 1 równ. KJ + 1 równ. $C_6H_5NH_2$

T		
25°	0·544	0·456
40°	0·5166	0·4834
60°	0·4243	0·5757

Z tablicy VI wynika, że anilina bromuje się szybciej, aniżeli fenol: w nadmiarze aniliny przeciętnie stosunek $k_1/k_2 = 1·26$ w nadmiarze jodku potasowego $= 2·5$. Tak samo, jak przy fenolu, zauważamy, że stosunek współczynników k_1/k_2 w doświadczeniach z nadmiarem aniliny maleje, co zapewne sprowadza się do tych samych przyczyn a więc do tworzenia się produktów mniej zbromowanych np. monobromoanilin. Natomiast stosunek k_1/k_2 w nadmiarze jodku potasowego wykazuje doskonałą stałość i zwiększanie się jest bardzo nieznaczne, co świadczy, że w tym przypadku założenia, na których rachunek nasz się opiera, odpowiadają rzeczywistemu przebiegowi reakcyi.

Podwyższenie temperatury tak, jak w poprzednich przypadkach, przesuwa podział bromu na korzyść aniliny.

Aczkolwiek nieliczny dotąd udało mi się zgromadzić materyał do poznania dynamiki reakcyi współrzędnych natychmiastowych i badam pod tym względem dalej rozdział bromu między dwa ciała organiczne bez obecności jodku potasu, to jednak już z przytoczonych wyżej doświadczeń kilka interesujących spostrzeżeń wyprowadzić można. Ogromna szybkość bromowania fenoli i aniliny, zbliżona już do szybkości reakcyi jonowych, a tak różna od szybkości bromowania innych pochodnych benzolu mimowoli nasuwa myśl, czy odmienne to zachowanie nie jest w związku z ich dysocyacyą elektrolityczną. której np. ani C_6H_6, ani C_6H_5Br lub $C_6H_5NO_2$ nie okazują. Jeśli przypuścimy, że rozkład drobiny niezdysocyowanej na jony wymaga pewnego czasu, który w porównaniu z tak szybkiemi reakcyami, jak $Br + J' = Br' + J$ i $Br + C_6H_5O'$ [1]) już na wynik reakcyi wpływać może, to szybkość, a więc i wynik reakcyi dla danego ciała organicznego w pierwszym rzędzie zależeć będzie od liczby wolnych jego jonów, a więc od stopnia jego dyssocyacyi elektrolitycznej. Szybkość więc reakcyi tego samego ciała winna wogóle zmieniać się równolegle ze zmianami jego dyssocyacyi elektrolitycznej. Doświadczenienie nad bromowaniem fenoli i aniliny w zupełności potwierdza ten wniosek. Rzeczywiście dysocyacya ciał tak silnie zdysocyowanych, jak KJ w tych rozcieńczeniach, w których operowaliśmy (ca $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ n.), mało już zależy od temperatury i koncentracyi, wpływ więc, jaki te warunki (temperatura i koncentracya) wywierają na podział bromu, pochodzić może przedewszystkiem od zmian w elektrolitycznej dysocyacyi fenoli lub aniliny. W słabych elektrolitach, jakimi się C_6H_5OH i $C_6H_5NH_2$, dysocyacya elektrolityczna szybko wzrasta z temperaturą i rozcieńczeniem [2])

---

[1]) Kreską za wzorem Ostwalda oznaczam, że mamy do czynienia z jonem.

[2]) Dla fenoli i jego pochodnych znalazł Bader (Z. phys. Chemie 6, 289), że elektrolityczne przewodnictwo szybko wzrasta z rozcieńczeniem. Że podwyższenie temperatury powiększa stopień dysocyacyi badanych przeze mnie ciał, wynika z ich ciepła neutralizacyi, która wynosi dla C_6H_5OH = 8·0C. dla o.C_6H_4BrOH = 8·1C. dla $C_5H_6NH_2$ (kwasem solnym) = 7·45C. (v. Berthelot, Thermochimie II, 486, 641) a więc mniej niż neutralizacya HCl + Na OH = 13·7C. Stąd wnosimy, że podczas jonizacyi tych ciał pochłania się znaczna ilość ciepła, a więc według zasad termodynamiki podwyższenie temperatury powiększać musi stopień dysocyacyi elektrolitycznej.

a więc powinniśmy oczekiwać, że w wyższej temperaturze i w mniejszej koncentracyi reakcya bromowania stanie się szybszą i rozdział bromu przesunie się na korzyść fenoli i aniliny. Tak też zupełnie zgodnie we wszystkich przypadkach znalazłem. Stwierdza się więc tu w dziedzinie reakcyi organicznych równoległość między szybkością reakcyi a stopniem dysocyacyi elektrolitycznej. Przykładów podobnych w chemii nieorganicznej znamy, jak wiadomo, bardzo wiele.[1])

Oczywiście równoległość ta tyczyć się może tylko każdego osobnego jonu, gdyż co do różnych jonów skład i budowa ich chemiczna również o szybkości reakcyi rozstrzygać będzie. Inaczej, kwas benzoesowy np. daleko więcej zdysocyowany od fenolu lub aniliny szybcejby się bromować winien. gdy tymczasem bromowanie kwasu benzoesowego odbywa się bardzo powolnie. I w tym jednak przypadku znajdujemy w literaturze wskazówkę, którą w myśl powyższej hypotezy najlepiej interpretować możemy. Do bromowania C_6H_5COOH na kwas m. $C_6H_4BrCOOH$ radzi np. Reinecke[2]) ogrzewać go z bromem do 100° w obecności wody. Woda, która ułatwiać ma bromowanie, wpływać może oczywiście przez to, że tworzy ośrodek, w którym kwas benzoesowy jest w znacznym stopniu zdysocyowany, a zatem szybcej się bromuje, niż niezdysocyowane drobiny C_6H_5COOH.

Na sprawę bromowania kwasu benzoesowego i jego szybkość, możemy się zapatrywać z innej jeszcze strony. Możemy mianowicie przypuścić, że struktura jonu organicznego nie wpływa na szybkość jego reakcyi, ale tylko na rodzaj produktów powstać mających, a więc określa, który z izonierów właśnie tworzyć się będzie. W takim razie możnaby porównywać ze sobą te tylko reakcye, gdzie jednakowe izomery się tworzą. Chcąc więc porównywać bromowanie kwasu benzoesowego, idące według wzoru

$$Br_2 + C_6H_5COOH = m.\ C_6H_4\ BrCOOH + HBr$$

z bromowaniem innych pochodnych benzolu, to i co do tych pocho-

---

[1]) Ciekawem jest, że i w przykładzie Findlaya (p. w.) jodek sodowy, który strąca Pb $(NO_3)_2$ prędzej od siarkanu sodowego — bez względu na ostateczny stan równowagi, więcej jest zdysocyowany od Na_2SO_4 (p. tablicę Findlaya, Z. phys. Ch. 34,422).

[2]) Zeit. für Chemie 1865 r. 116. p. Beilstein II. 1222.

dnych należy uwzględnić reakcyę powstawania meta-produktu, np. hypotetyczną reakcyę

$$C_6H_5 + Br_2 = m.\,C_6H_4\,BrOH + HBr.$$

Że zaś meta-produkty w bezpośredniem bromowaniu tych ciał (C_6H_5OH, C_6H_5, NH_2) nie tworzą się w ilości wogóle dostrzedz się dającej, to moglibyśmy wnosić, że szybkość tej reakcyi właśnie wzrasta równolegle z elektrolityczną dysocyacyą nawet przy jonach różnorodnych.

Niewątpliwie, powyższym rozumowaniom słusznie zarzucić można, że mają one chwilowo hypotetyczną cechę i oparte są na bardzo jeszcze niedostatecznym materyale doświadczalnym. Jeśli więc je przytoczyć się ośmieliłem, to nie dlatego, abym nie zdawał sobie sprawy, że jeszcze nazbyt mało są ugruntowane, ale raczej, by wskazać, jak obszerne pole otwiera się do ilościowych badań reakcyi organicznych z punktu widzenia tych hypotez. Teoretyczno-dynamiczna przeróbka metod chemii organicznej jest niewątpliwie zadaniem najbliższej doby, a hypotezy, które do niej wieść mogą, choćby następnie okazały się błędne i nie wytrzymały krytyki faktów, nie są może zupełnie bezpożyteczne. Szkodliwe bowiem są tylko te hypotezy, które od doświadczalnego sprawdzenia same się usuwają.

Rezultaty.

Wyniki powyższej pracy dadzą się streścić w następujących punktach:

I. 1. Stwierdzono, że reakcya bromowania w rozczynach benzolowych i bromobenzolowych nawet w znacznem rozcieńczeniu przebiega według wzoru dwudrobinowego, a więc tak, jak gdyby pozostałe drobiny C_6H_6 i C_6H_5Br nie brały udziału w reakcyi i zachowywały się wyłącznie jako rozpuszczalnik.

2. Oznaczono ilościowo wpływ niektórych podstawień (Cl, Br) w rdzeniu benzolowym na szybkość bromowania, oraz katalityczną dzielność najważniejszych przenośników bromu $AlBr_3$, $AlCl_3$, $FeBr_2$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $SbBr_3$, PCl_3, PBr_3, TlCl, J na bromowanie benzolu i bromobenzolu.

3. Podano klasyfikacyę zjawisk katalitycznych, opartą na zależności, zachodzić mogącej między szybkością reakcyi a ilością katalizatora, i poparto kilku nowymi dowodami hypotezę reakcyi pośredniczących w działaniu przenośników bromu.

II. 1. Wykonano pomiary nad podziałem bromu między jodek potasowy a fenol, bromofenole, i anilinę, i oznaczono stosunkową szybkość tych „natychmiastowych" reakcyi.

2. Stwierdzono, że szybkość bromowania powyższych ciał organicznych zmienia się równolegle ze stopniem ich dysocyacyi elektrolitycznej.

Kraków, II Pracownia Chem. Uniw. Jagiel.

O wieku ziemi

napisał

M. P. Rudzki.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat. przyr. d. 4 lutego 1901 r.

I. Metoda obliczenia wieku ziemi.

Czytając niedawno rozbiór rozprawy I. Joly'ego przez O. Fishera [1]), rozprawy zajmującej się obliczeniem wieku ziemi, przypomniałem sobie, że przed kilku laty sam podałem pewną metodę służącą do tego samego celu. Zasady, na których ta metoda się opiera, wyłożyłem w rozprawie ogłoszonej w 1895 roku w „Petermann's Mittheilungen“ [2]). Metoda moja ma pewną wadę, mianowicie tę, że musi z konieczności oprzeć się na pewnych hypotetycznych danych. Wydaje mi się jednak, że obliczenie wieku ziemi za pomocą tej metody prowadzi do pewnych interesujących wyników i z tego powodu postanowiłem takie obliczenie przeprowadzić.

Metoda, o której mówię, jest zastosowaniem Fourrierowskiej teoryi przewodnictwa ciepła. Oto w krótkich słowach jej zasada.

Weźmy nieskończenie mały element $dx\,dy\,dz$ ciała stałego i — powiedzmy odrazu — jednorodnego i izotropowego: o zmiennej temperaturze V. Temperatura tego elementu zmienia się w ciągu nieskończenie małego czasu dt o: $\frac{\partial V}{\partial t}.dt$. Jeżeli zaś oznaczymy liniowy

---

[1]) O. Fisher. Prof. Joly's Estimate of the Geological Age of the Earth. The Geological Magazine. Dek. IV tom VII Nr. III. (Marzec 1900 r.) str. 124—132.

[2]) Ueber Eine Methode die Dauer der Geologischen Zeit zu schätzen Petermann's Mittheilungen 1895 r. zeszyt 6-ty str. 147—149.

współczynnik rozszerzalności uważanego ciała przez μ, to zmiana objętości elementu, spowodowana przez zmianę temperatury w ciągu czasu dt będzie:

$$3\mu \cdot \frac{\partial V}{dt} \cdot dx\,dy\,dz\,.\,dt. \qquad \text{I}$$

Jeżeli scałkujemy wyrażenie I w całej przestrzeni, zajętej przez ciało, to oczywiście otrzymamy zmianę objętości całego ciała, spowodowaną przez zachodzące w niem zmiany temperatury w ciągu czas dt. Oznaczamy to całkowanie przez $\int$ i otrzymujemy wyrażenie:

$$3\mu \int \frac{\partial V}{\partial t} \cdot dx\,dy\,dz\,.\,dt. \qquad \text{II}$$

Napisaliśmy tu współczynnik 3μ poza znakiem całkowania, bo zakładamy, że μ nie zależy od temperatury, ponieważ zaś wedle poprzednich założeń ciało jest jednorodne i izotropowe, więc 3μ jest stałą absolutną i może być wyprowadzone poza znak całkowania.

Skorzystajmy teraz ze znanego zasadniczego równania różniczkowego, określającego przewodnictwo ciepła w ciałach jednorodnych i izotropowych, mianowicie z równania:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = k\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right]. \qquad \text{III}$$

gdzie k oznacza tak zwany termometryczny współczynnik przewodnictwa cieplnego. Założymy, że k jest także niezależne od temperatury, stąd i ze względu na to, że uważane ciało jest jednorodne i izotropowe wynika, że jest to także stała absolutna.

Za pomocą równania III można napisać wyrażenie II w następujący sposób:

$$3\mu k \int \cdot \left[\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right] dx\,dy\,dz\,.\,dt. \qquad \text{IV}$$

Lecz wedle znanego twierdzenia Greena można to wyrażenie IV napisać w kształcie

$$3\mu k \int \frac{\partial V}{\partial n} \cdot d\sigma\,.\,dt, \qquad \text{V}$$

gdzie znak $\int$ oznacza całkowanie po całej zewnętrznej powierzchni

ciała. $d\sigma$ oznacza element powierzchni zaś $\frac{\partial V}{\partial n}$ pochodną w kierunku normalnej zewnętrznej do powierzchni.

Lecz jeżeli oznaczymy tak zwany gradient geotermiczny w powierzchownej warstwie przez γ, to, jak to wypływa wprost z określenia gradientu,

$$\frac{\partial V}{\partial n} = -\frac{1}{\gamma};$$

przeto zamiast wyrażenia V możemy napisać

$$-3\mu k \int \frac{d\sigma}{\gamma} \cdot dt .$$

Załóżmy teraz, że uważane ciało jest kulą oziębiającą się w taki sposób, że powierzchnie izotermiczne są wciąż kulami współśrodkowemi ze środkiem ciała, wtedy gradient γ jest w całej powierzchni jednakowy, t. j. γ jest stałe, całkowanie po całej powierzchni może być natychmiast wykonane i otrzymamy

VI $$-\frac{3\mu k}{\gamma} \cdot 4\pi . R^2 . dt ,$$

gdzie przez R oznaczyliśmy promień zewnętrznej powierzchni kuli. Wyrażenie VI przedstawia zmniejszenie objętości kuli o promieniu R w ciągu czasu dt wskutek oziębienia. W wyrażeniu tem oprócz geotermicznego gradientu w powierzchownej warstwie oraz współczynników rozszerzalności i przewodnictwa nie figuruje nic więcej. Gradient γ można określić z bezpośrednich spostrzeżeń. Wiadomo, że wynosi on około 30 — 35 metrów na 1^0C. Ale jeżeli w ciągu czasu dt objętość kuli zmniejsza się o

$$\frac{3\mu k}{\gamma} 4\pi R^2 . dt ,$$

to jednocześnie promień zmniejszyć się musi o:

$$\frac{3\mu k}{\gamma} \cdot dt ;$$

a więc

VII $$\frac{dR}{dt} = -\frac{3\mu k}{\gamma} .$$

Wreszcie, jeżeli oznaczymy pole powierzchni kuli przez A, to na mocy równania VII będziemy mogli zaraz napisać

$$\frac{dA}{dt} = 8\pi R \frac{dR}{dt} = -24\pi . R . \frac{\mu k}{\gamma} . \qquad \text{VIII}$$

Zauważymy tu, że możnaby łatwo dojść do wzorów: VI, VII i VIII na podstawie wzorów Hergesella, podanych w rozprawie pod tytułem: „Die Abkühlung der Erde und die gebirgsbildenden Kräfte“ [1]).

Można stosować te wzory do ziemi pod warunkiem, że pod k i μ będziemy rozumieć pewne średnie współczynniki w odpowiedni sposób określone.

Mógłby kto nam zarzucić, że stosujemy do ziemi wzory, odnoszące się do ciał stałych pomimo tego, że nie mamy pewności, czy wnętrze ziemi jest w stanie stałym, ciekłym, czy gazowym. — Na to odpowiemy, że gdyby nawet wnętrze ziemi było ciekłe lub gazowe, to wskutek ogromnych ciśnień musiałoby być tak bardzo zgęszczone, że prądy konwekcyjne zaledwie mogłyby istnieć. Zresztą gdyby nawet istniały, to przyczyniałyby się tylko do przyspieszenia oziębienia ziemi.

Za pomocą wzoru VIII można obliczyć skurczenie się powierzchni kuli w ciągu danego czasu, — odwrotnie zaś gdy dane jest skurczenie się powierzchni, to można zapomocą tego samego wzoru obliczyć czas, w ciągu którego to skurczenie się mogło nastąpić. Wyobraźmy sobie n. p., że możemy na podstawie jakichkolwiek danych obliczyć skurczenie się powierzchni ziemi od początku sylurskiej epoki, wtedy stosując wzór VIII do ziemi, możemy obliczyć czas, który upłynął od początku sylurskiej epoki aż do dni dzisiejszych.

Natrafimy tu jednak na pewną trudność. Średni gradient geotermiczny w powierzchownej warstwie jest wielkością zmieniającą się z czasem, przyczem prawdopodobnie powoli wzrasta. Prawo, wedle którego odbywa się to wzrastanie, nie jest znane, musimy więc wprowadzić pewną hypotezę. — Możemy n. p. założyć, że gradient geotermiczny wzrasta proporcyonalnie do kwadratowego pierwiastka z czasu liczonego od pewnej odpowiednio obranej epoki. Jest to to samo prawo, które wynika z założeń lorda Kelvina (W. Thomsona)

[1]) Beiträge zur Geophysik tom II. Chodzi tu przedewszystkiem o wzory na str. 171.

w jego znanej rozprawie „On the Cooling of the Earth“ [1]). Wcale nie sądzimy, aby te założenia były najbardziej prawdopodobne ze wszystkich możebnych założeń. Tak n. p. lord Kelvin zakłada, że zaraz po przejściu w stan stały temperatura była w całej ziemi prawie wszędzie jednakowa. Można na pewno twierdzić, że ani po przejściu w stan stały ani wogóle nigdy w historyi ziemi nie było takiego momentu, w którym możnaby uważać temperaturę ziemi za wszędzie jednakową. Tak samo można zrobić różne zarzuty niektórym innym założeniom lorda Kelvina. Swoją drogą, ponieważ musimy obrać pewne określone prawo zmienności gradientu, ponieważ dalej prawo lorda Kelvina jest stosunkowo proste, więc obieramy właśnie to prawo jako „working hypothesis“, jak mówią Anglicy. W ten sposób zresztą zyskujemy jeszcze to, że niektóre rezultaty naszych obliczeń będą porównywalne z rezultatami otrzymanymi przez lorda Kelvina. Wreszcie nic nam nie przeszkadza w dalszym ciągu rozważyć, coby się stało, gdybyśmy zastąpili prawo lorda Kelvina przez jakieś inne.

Zakładamy przeto, że

IX $$\gamma = c \setminus t$$

przyczem c jest to pewna stała, zaś t czas liczony od owej hypotetycznej chwili, w której temperatura całej ziemi była wszędzie jednakową. Założymy przytem, że owa chwila, t. j. chwila $t = o$, poprzedza początek sylurskiej epoki.

Stałą c można łatwo oznaczyć. Oznaczmy przez t_1 czas, który upłynął od chwili $t = o$ aż do początku sylurskiej epoki, przez t_2 czas, który upłynął aż do dzisiejszej epoki (zatem $t_2 - t_1$ będzie to czas, który upłynął od początku sylurskiej epoki aż do dni dzisiejszych), dalej oznaczmy przez γ_1 i γ_2 wartości gradientu geotermicznego w powierzchownej warstwie, odpowiadające chwilom t_1 i t_2; wtedy oczywiście:

$$\gamma_2 = c\sqrt{t_2},$$

a zatem

X $$c = \frac{\gamma_2}{\sqrt{t_2}}.$$

[1]) W. Thomson et P. G. Tait. Treatise on Natural Philosophy. Appendix D.

Przypominamy, że γ_2, t. j. średni współczesny gradient geotermiczny jest wielkością znaną z bezpośrednich spostrzeżeń.

Powróćmy teraz do wzoru VIII i podstawmy w nim wartość na γ ze wzorów IX i X, a otrzymamy

$$dA = -24\pi R \cdot \frac{\mu k}{\gamma_2} \cdot \sqrt{\frac{t_2}{t}} \, . \, dt. \qquad \text{XI}$$

Całkując od $t = t_1$ aż do $t = t_2$, t. j. od początku sylurskiej epoki aż do dni dzisiejszych, znajdziemy, że skurczenie się powierzchni ziemi w ciągu tego czasu, skurczenie, które oznaczymy przez ΔA, wynosi:

$$\Delta A = -48\pi R \frac{\mu k}{\gamma_2} \cdot \sqrt{t_2} \, (\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1})$$

$$= -48\pi R \cdot \frac{\mu k}{\gamma_2} \frac{\sqrt{t_2}}{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}} (t_2 - t_1).$$

Stąd zaraz wynika

$$t_2 - t_1 = -\frac{\gamma_2}{48\pi R \cdot \mu k} \frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}} \cdot \Delta A. \qquad \text{XII}$$

Przypominamy, że $t_2 - t_1$ jest to czas, który upłynął od początku sylurskiej epoki aż do dzisiejszej. — Co do czynnika $\frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}}$, to zaraz widać, że skrajne wartości, które może przybrać, są *1* i *2*. Czynnik ten przybiera najmniejszą wartość *1*, gdy $t_1 = o$, t. j. gdy początek sylurskiej epoki jest identyczny z ową hypotetyczną chwilą, w której temperatura całej ziemi była wszędzie jednakowa. Największą wartość czynnik $\frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}}$ przybiera wtedy, gdy t_2 i t_1 są sobie równe, t. j. gdy różnica $t_2 - t_1$ [czas, który upłynął od sylurskiej epoki aż do dziś] jest wobec t_2 i t_1 nieskończenie mała. — Warto zaznaczyć, że założenie, iż czynnik, o którym mówimy, ma wartość *2*, jest równoważne założeniu, że gradient geotermiczny w powierzchownej warstwie nie zmienia się z czasem i że stale posiada tę samą wartość γ_2, co obecnie.

II. Podstawy rachunku.

Przekonaliśmy się w poprzednim paragrafie. że możnaby obliczyć czas, który upłynął od początku sylurskiej epoki aż do dzisiejszej, gdyby można było w jakiś sposób obliczyć pole, o które powierzchnia ziemi zmniejszyła się w ciągu tego czasu. Otóż rachunek taki może być wykonany na podstawie następujących założeń. Załóżmy, że kula ziemska oziębia się, załóżmy następnie. że powierzchnia bez deformacyi [1]) znajduje się już na pewnej głębokości pod powierzchnią i że z czasem obniża się coraz to głębiej. że przeto zewnętrzna skorupa wciąż podlega bocznemu (horyzontalnemu) ciśnieniu. Gdyby kurczenie się ziemi było we wszystkich kierunkach jednakowe, a zewnętrzna skorupa była warstwą kulistą jednorodną,

---

[1]) Gdy stała kula ochładza się. to w początkowej fazie procesu może się zdarzyć, że warstwy zewnętrzne doznają rozciągania. Rzeczywiście z początku tracą ciepło głównie powierzchowne warstwy. temperatura głębszych pozostaje prawie bez zmiany. Lecz zewnętrzne warstwy tracąc ciepło, kurczą się, a nie mogąc objąć wnętrza, które prawie nic nie zmieniło objętości, doznają rozciągania muszą więc albo popękać albo rozciągnąć się. Następnie w miarę tego, jak oziębianie postępuje coraz to dalej i ogarnia coraz to głębsze warstwy, postać rzeczy się zmienia. Zewnętrzne warstwy, które z początku od razu straciły prawie cały swój zapas ciepła, już prawie zupełnie nie oziębiają się i nie zmieniają objętości; tymczasem głębsze warstwy oziębiają się, kurczą, objętość wnętrza kuli zmniejsza się tak, że w końcu okazuje się, iż zewnętrzne warstwy są zanadto obszerne. Teraz owe zewnętrzne warstwy doznają już nie horyzontalnego ciągnienia, ale przeciwnie ciśnienia, muszą więc albo fałdować się, albo pękać, łamać się i piętrzyć jedne na drugich. — Tymczasem jednak gdzieś głębiej znajdują się inne warstwy, które przechodzą przez te same stadya, przez które poprzednio przechodziła powierzchowna warstwa, t. j. doznają czasowo bocznego (horyzontalnego) ciągnienia. Powierzchnia oddzielająca warstwy ściskane (powyżej) od warstw rozciąganych (poniżej) nazywa się powierzchnią bez deformacyi. — Ponieważ fałdy mogą tworzyć się tylko powyżej powierzchni bez deformacyi, a wiadomo, że tworzyły się już w czasie sylurskiej epoki, ba — nawet wcześniej, więc musieliśmy przypuścić, że od samego początku tej epoki powierzchnia bez deformacyi znajdowała się już na pewnej głębokości.

Co do szczegółów odsyłam czytelników do następujących źródeł:

Davison: Phil. Trans. Roy. Soc. tom 178, (1887 r.) str. 231—249, a także Phil. Magazine tom XLI (1896 r.) str. 133—138.

O. Fisher: Physics of the Earth's Crust. Londyn 1889 r.

M. P. Rudzki; Note on the Level of no Strain. Phil. Mag. 1892 r. II semestr.

M. P. Rudzki: Einige Betrachtungen etc... Petermann's Mittheilungen 1893 roku, zeszyt 6, str. 136—141.

to odkształcenie spowodowane przez boczne ciśnienie musiałoby być mniej więcej jednakowe po całej powierzchni kuli.

Ale w rzeczywistości tak nie jest, kurczenie się jest niejednakowe w różnych kierunkach. zewnętrzna skorupa nie jest bynajmniej kulistą jednorodną warstwą, a zatem odkształcenia nie mogą być jednakowo i równomiernie rozdzielone po całej powierzchni ziemi. Załóżmy n. p., że pewne części skorupy są niepodatne inne zaś bardziej plastyczne lub kruche. Podczas gdy pierwsze oprą się ciśnieniu, drugie mogą łatwo pofałdować się lub pokruszyć. W ten sposób odkształcenia. spowodowane przez boczne ciśnienie powinny niejako koncentrować się w pewnych okolicach. Zresztą zależnie od okoliczności. w różnych epokach czasu różne okolice mogą podlegać odkształceniom. A teraz wyobraźmy sobie, że rozkładamy i horyzontalnie rozścielamy pofałdowane i połamane, spiętrzone części skorupy. Gdyby ta operacya była możliwą, to niechybnie okazałoby się, że napowrót rozścielone warstwy pokrywają większe pole, aniżeli to, na którem są obecnie skupione. Różnica jest właśnie tą stratą, którą powierzchnia ziemi poniosła wskutek skurczenia się, a gdybyśmy tę różnicę dodali do obecnej powierzchni ziemi, to otrzymalibyśmy jej pierwotne [1]) pole. — Otóż warstwy pofałdowane można rozścielić naturalnie nie faktycznie, ale zapomocą odpowiednich rachunków. Czynność tę wykonamy nieco dalej, tu zaś zauważymy, że pole pierwotnej powierzchni ziemi otrzymane przez horyzontalne rozścielenie obecnie sfałdowanych pokładów będzie nieco mniejsze od rzeczywistego, albowiem warstwy zewnętrzne musiały w ciągu tak długiego czasu choć trochę oziębić się i skurczyć. Powiadamy „choć trochę“. bo wiadomo, że w zewnętrznych warstwach oziębienie i skurczenie z początku postępują bardzo szybko, później zaś bardzo powoli.

Popełniony w ten sposób błąd w obliczeniu pierwotnego pola powierzchni odbija się też w obliczeniu wieku ziemi. Tak n. p. obliczając czas, który upłynął od początku sylurskiej epoki aż do dziś, musimy popełnić pewien odjemny błąd, dzięki któremu ten czas wypadnie stosunkowo trochę za krótki.

Jak widzieliśmy. rozumowania nasze opierają się na hypote-

---

[1]) Należy pamiętać, że pod słowami „pierwotna powierzchnia, pierwotny stan i t. d.“, rozumiemy powierzchnię, stan i t. d. na początku sylurskiej epoki.

zie, że przyczyną takich odkształceń jak n. p. sfałdowanie warstw, t. j. odkształceń oczywiście sprawionych przez boczne ciśnienie, jest kurczenie się ziemi towarzyszące wiekowemu oziębieniu. Trzeba zastanowić się, czy i o ile należy uważać tę hypotezę za usprawiedliwioną. W tym celu przyjrzymy się niektórym nowszym górotwórczym teoryom, zobaczymy, czy niema wpośród nich jakiej teoryi lepiej zgadzającej się z faktami aniżeli ta teorya (zresztą prawie ogólnie przyjęta), która upatruje przyczynę tworzenia się gór w kurczeniu się ziemi.

Z teoryą Reyera możemy załatwić się krótko. Reyer wyobrażał sobie, że fałdy tworzą się przez ześlizgiwanie się pokładów po równiach pochyłych. — N. p. na pochyłej powierzchni pod wodą osadzają się pokłady i leżą spokojnie, bo kąt nachylenia podstawy jest dostatecznie mały; następnie jakieś postronne siły podnoszą pokłady wraz z ich podstawą ponad poziom morza. Wskutek zmiany warunków, głównie zaś wkutek tego, że pokłady w powietrzu ważą więcej niż w wodzie, zaczynają zesuwać się, ześlizgiwać, przyczem tworzą się fałdy.

Hypoteza Reyera niema pozorów prawdopodobieństwa, to też prawie nie znalazła zwolenników. — Sądzę, że niema potrzeby zwalczać ją, bo nie znajdą się obrońcy.

Wiele godniejszą uwagi jest hypoteza Mellarda Reade'a [1]). Zasadniczą jej myśl można przedstawić w następujący sposób. W niektórych okolicach mórz, zwłaszcza zaś u wybrzeży kontynentów na dnie morskiem gromadzą się potężne pokłady terrigenicznych osadów. W takich okolicach geoizotermiczne powierzchnie muszą się podnosić. — Rzeczywiście, nowo tworzące się pokłady przejmują potok ciepła skierowany od wnętrza ziemi ku powierzchni, a zatem powinny same ogrzać się tak samo, jak ogrzewa się zimny przedmiot przyłożony do rozpalonego pieca. Jednocześnie warstwy, leżące pod nowotworzącymi się pokładami, muszą także ogrzać się przynajmniej względnie [2]), i one korzystają z tego, że nowotworzące się pokłady powstrzymują potok ciepła — Ogrzane warstwy rozszerzają się; nawet tam, gdzie podniesienie temperatury było tylko względne,

[1]) Origin of Mountain Ranges. Londyn 1886.

[2]) Mówiąc tu o względnem ogrzaniu mamy przedewszystkiem na myśli temperaturę pokładów pokrytych przez nowotworzące się warstwy w porównaniu z temperaturą pokładów, znajdujących się na tej samej głębokości ale niepokrytych przez nowotworzące się warstwy.

musi nastąpić względne rozszerzenie. Ale rozszerzające się masy wszędzie natrafiają na opór. swobodnie rozszerzać się mogą tylko pionowo w górę; to też wydymają się w górę a jednocześnie fałdują się. Takim jest wedle Mellarda Reade'a mechanizm górotwórczych procesów. -- Hypoteza jego dobrze się zgadza z niektórymi faktami, n. p. z tem, że wszystkie znaczniejsze łańcuchy górskie składają się przeważnie z dawnych morskich terrigenicznych osadów, zaś osadów abyssalnych zupełnie nie zawierają; widocznie zatem materyały, z których następnie zostały zbudowane góry, przygotowywały się na dnie morza w pobliżu wybrzeży lądów. Nie można jednak uważać tego faktu za niezbity argument na korzyść hypotezy Mellarda Reade'a, bo można go równie dobrze wytłómaczyć w inny sposób.

W istocie, granica między podwodnymi stokami lądów i dnem oceanów jest miejscem pewnej nieciągłości w skorupie, a zatem musi to być miejsce słabsze, łatwiej poddające się zewnętrznym siłom. Skoro zatem pojawi się jakaś przyczyna odkształcenia, to odkształcenie powinno przyjść do skutku raczej tu niż gdzieindziej. Następnie należy pamiętać i o tem, że gdyby nawet pogranicze między dnem oceanów a podwodnymi stokami lądów nie było poprzednio słabszem miejscem w skorupie, to może się stać słabszem wskutek nagromadzenia nowotworzących się terrigenicznych osadów, albowiem, jak to było wyżej powiedziane, takie nagromadzenie osadów pociąga za sobą lokalne względne przegrzanie pokładów. leżących pod nowymi osadami, wskutek czego pokłady powinny się stać bardziej plastyczne, z drugiej zaś strony nowe pokłady są zazwyczaj mało spójne, miękkie, a więc zgoła niezdolne do oporu.

Sądzę zresztą, że niema potrzeby głębiej zapuszczać się w roztrząsanie teoryi Mellarda Reade'a. Z tego, co tu było powiedziane, widać, że jest to teorya termiczna tak samo, jak kontrakcyjna teorya tworzenia się gór. W osnowie jej leży to samo założenie, że ziemia jest gorącem ciałem powolnie stygnącem wskutek promieniowania. Różnica między obu teoryami polega na tem, że podczas gdy w kontrakcyjnej teoryi rozważamy bezpośrednie skutki procesu oziębiania się ziemi, to w teoryi Mellarda Reade'a główny nacisk jest położony na pewne pośrednie skutki procesu, na lokalne różnice w procesie oziębienia, wywołane tem, że dzięki działaniu pewnych obcych czynników pewne masy przenoszą się z miejsca na miejsce i sprawiają jakby perturbacye, zaburzenia w procesie

oziębienia. — Różnice między obu teoryami odnoszą się właściwie do sposobu działania zasadniczej przyczyny, która w obu teoryach jest identyczna. — Lecz w naszem badaniu właśnie mniej chodzi o sposób działania, mało nas obchodzi, jakim jest ów łańcuch pośrednich ogniw, łączących przyczynę ze skutkiem, wiemy bowiem, że zmniejszenie objętości kuli musi spowodować zmniejszenie jej powierzchni, to zaś musi w ten lub inny sposób doprowadzić do sfałdowania zewnętrznych pokładów. Moglibyśmy nawet porzucić zwykłą, kontrakcyjną teoryę tworzenia się gór, a wziąć za podstawę dalszych wywodów teoryę Mellarda Reade'a; musielibyśmy wtedy zmienić niektóre rozumowania, ale ostateczne rezultaty byłyby te same. — Niema więc potrzeby dłużej roztrząsać teoryi Mellarda Reade'a pomimo tego, że znalazłoby się w niej niejedno, nad czem warto zastanowić się. Natomiast należy rozważyć, czy niema innych przyczyn odkształcenia, niezależnych od wiekowego oziębienia i kurczenia się ziemi. Wiadomo, że figura tak wielkiego ciała jak ziemia nie może znacznie się różnić od figury czyniącej zadość warunkom równowagi. Każde znaczniejsze odstępstwo od kształtu i wewnętrznej budowy, czyniących zadość warunkom równowagi, jest połączone z tak znacznemi wewnętrznemi ciśnieniami i ciągnieniami, że nawet bardzo sztywne materyały nie zawsze byłyby w stanie im podołać, cóż dopiero, jeśli założymy, że niektóre części ziemi są więcej plastyczne niźli sztywne.

Można powiedzieć, że ziemia posiada pewną skłonność do przystosowywania się do warunków równowagi, stąd jednak wynika, że skoro równowaga zostanie w jakikolwiek sposób zepsuta, nadwyrężona, to mogą i powinny zajść pewne odkształcenia, mające na celu naprawienie zepsutej równowagi. — Wcale przez to nie chcemy twierdzić, aby owe odkształcenia miały ściśle przywrócić stan równowagi, chcemy tylko powiedzieć, że odkształcenia odbywają się w taki sposób, że mogą i powinny dążyć do częściowego przywrócenia równowagi. Wogóle należy pamiętać, że chodzi tu o przybliżoną równowagę, o przybliżoną dążność do przystosowywania się do warunków równowagi, bo ziemia w każdym razie nie jest ciałem złożonem ze samych cieczy i może, jeśli wolno tak się wyrazić, znosić pewne mniejsze odstępstwa od budowy równowagi.

Zważmy jednak, że istniejący w pewnym czasie przybliżony stan równowagi może być łatwo naruszony. Ziemia podlega odkształceniom spowodowanym przez wiekowe oziębianie się, rzeki i

prądy wciąż przenoszą masy z jednego miejsca na drugie, pod ciężarem nowych osadów uginają się pokłady, natomiast w tych miejscach, skąd rzeki zabierają „detritus“, ciśnienie zmniejsza się, a pokłady wyginają się w górę[1]). — Następnie zważmy i to, że przez odkształcenia, przez przeniesienie mas z jednego miejsca na drugie położenie osi największego momentu bezwładności wewnątrz ziemi zmienia się. Wiadomo zaś, że skoro ta oś przestanie być identyczna z osią chwilową obrotu, to w ruchu obrotowym muszą wystąpić pewne perturbacye, co więcej, ponieważ ziemia nie jest ciałem absolutnie sztywnem i w kształcie swoim absolutnie niezmiennem, to możliwe jest powolne przesuwanie się osi obrotu wewnątrz ziemi. Lecz ze zmianą położenia osi obrotu, zmieniają się kierunki sił odśrodkowych, t. j. zmienia się oryentacya figury równowagi. Widzimy więc, że istnieje cały szereg przyczyn skomplikowanych, jakby zaczepiających się wzajemnie a sprawiających odkształcenia. Wynikają one przeważnie z dążności do przystosowania się do warunków równowagi. Ponieważ tego rodzaju odkształcenia już nazywano izostatycznemi, więc i my tu dla krótkości użyjemy tej nazwy.

Wydaje się, że izostatyczne odkształcenia powinny objawiać się przez pewne płaskie, nawet bardzo płaskie wzniesienia i zagłębienia, coś w rodzaju geosynklinali i geoantyklinali, jak je Dana nazywał, ale w niektórych razach dzięki kombinacyi specyalnych warunków mogłoby się zdarzyć, że izostatyczne procesy wystarczą do utworzenia łańcucha gór. Wiadomo, że młodzi amerykańscy uczeni Willis i Hayes próbowali zastosować teorye izostatyczne do wytłómaczenia genezy gór Apallachskich.

Nie wdając się wszakże wcale w kwestyę, jak będą wyglądać izostatyczne deformacye, jedno możemy na pewno o nich twierdzić. Ponieważ w tego rodzaju odkształceniach niema żadnego powodu do kurczenia się lub względnie rozszerzenia się ciała, (bo kurczenie się wskutek oziębienia jest wyłączone), więc objętość ziemi pozostaje prawie ściśle niezmienną, ale ponieważ jednocześnie istnieje

[1]) O odkształceniach tego rodzaju pisałem obszerniej w następujących rozprawach: 1) Odkształcenia ziemi pod ciężarem wielkich lodowców. — 2) Dalsze badania nad odkształceniami ziemi pod ciężarem wielkich lodowców. — 3) Teorya fizycznego stanu ziemi. — Rozprawy Nr. 1 i 3 były ogłoszone w Rozprawach Akad. Umiej. tom 37, (serya II tom 17) pierwsza od str. 176 do 224, druga od 225 do 420. Rozprawa Nr. 2 została wydrukowana w 39 tomie Rozpraw (serya II tom 19) str. 109–136.

dążność do zachowania kształtu czyniącego zadość warunkom równowagi, a więc kształtu elipsoidalnego, przeto i pole powierzchni ziemi musi pozostawać prawie ściśle niezmiennem. Stąd zaś wypływa wniosek, że jeżeli gdzieś powierzchowne warstwy są ściskane, to za to w innem miejscu są rozciągane, jeżeli w pewnej okolicy tworzą się fałdy, to za to w innej muszą tworzyć się szczeliny i zapadliny, przyczem pole stracone przez utworzenie się fałdów musi być prawie ściśle równe polu zyskanemu wskutek utworzenia się szczelin i zapadlin.

Rzecz prosta, że nie można rozpoznać, które góry, które fałdy powstały dzięki wiekowemu kurczeniu się ziemi, a które powstały dzięki izostatycznym czy innym podobnym odkształceniom. Gdyby nawet w niektórych przypadkach można było rozpoznać zasadniczą przyczynę górotwórczego procesu, to w innych mogą pozostać wątpliwości. Ale jeżeli tak trudno rozpoznać pochodzenie danych fałdów, danych gór, to jak postąpić, aby wyłączyć te, które powstały nie wskutek kurczenia się ziemi, ale wskutek innych przyczyn. Odpowiedź na to pytanie jest bardzo łatwa. Poprzedni ustęp zawiera ją „implicite". Rzeczywiście, o co nam chodzi? Chodzi nam o pole stracone przez utworzenie się fałdów wytworzonych przez przyczyny izostatyczne, ale to pole musi być równe polu zyskanemu wskutek utworzenia się szczelin, zapadlin, oraz innych dilatacyjnych odkształceń, zatem dość jest ocenić to ostatnie pole, a zadanie będzie „eo ipso" rozwiązane. Szczeliny, zapadliny można łatwo odróżnić — są natomiast niektóre dilatacyjne odkształcenia, których nie umiemy niekiedy rozróżnić od odkształceń kontrakcyjnych. — W ten sposób natrafiamy na nową trudność, okazuje się bowiem, że oceniając pole zyskane dzięki dilatacyjnym izostatycznym odkształceniom, łatwo możemy pominąć niektóre takie odkształcenia Lecz można pocieszać się tem, że wzajemnie popełnimy inne błędy, które tamten błąd skompensują. Tak n. p. zaliczając wszystkie szczeliny i zapadliny do dilatacyjnych izostatycznych odkształceń napewno popełnimy błąd, bo przecie n. p. zapadliny równie dobrze mogą się tworzyć po prostu dzięki nierównomiernemu, niejednakowo szybko w różnych kierunkach postępującemu kurczeniu się ziemi.

W obliczeniu takiem jak obecne, należy wszystko liczyć „in minus", t. j. należy na karb wiekowego kurczenia się ziemi kłaść tylko to, co z zupełną pewnością od tej przyczyny pochodzi. Z tego

powodu będziemy uważać wszystkie szczeliny, wszystkie rozpadliny za dilatacyjne izostatyczne deformacye, t. j. za takie deformacye, które muszą być skompensowane przez odpowiednie kontrakcyjne deformacye; a zatem obliczymy pole zyskane dzięki szczelinom i zapadlinom i równe mu pole strącimy z pola straconego dzięki fałdom i spiętrzeniom.

Szczeliny w pokładach nie bywają próżne, pospolicie bywają zapełnione tym lub innym materyałem, najczęściej stwardniałą lawą. Dlatego też będziemy uważać przestrzenie zajęte przez intruzywne lawy, a więc żyły wulkaniczne, dyki i t. d. za przestrzenie zyskane dzięki izostatycznym dilatacyjnym deformacyom. Pole w ten sposób zyskane ocenimy przybliżenie w jednym z następnych paragrafów. Co do zapadlin, to po prostu założymy, że wszystkie oceany utworzyły się dzięki zapadlinom. W ten sposób z jednej strony znacznie przecenimy znaczenie zapadlin, bo znaczna część oceanów oraz całe morza z pewnością nie mają nic wspólnego z zapadlinami. Ale z drugiej strony zważmy i to, że pewna część oceanicznych zagłębień jest wypełniona przez osady, dalej że liczne zapadliny pozostają w ten sposób nieuwzględnione. Mam tu na myśli różne zapadliny śródlądowe, następnie różne dawne zapadliny nie dające się rozpoznać w obecnem ukształtowaniu powierzchni ziemi bądź dlatego, że zostały zapełnione przez osady, bądź dlatego, że otaczające je wzniesienia zostały rozmyte i zniesione przez wody albo też zniweczone przez inne odkształcenia. Zresztą postaramy się ocenić głębokość współcześnie istniejących zagłębień — o ile można — wysoko

Aby ocenić pole zyskane przez zapadliny, postąpimy w następujący sposób. Oznaczmy promień powierzchni kuli przez R i załóżmy, że pewien niepodatny kawałek skorupy o polu α zniża się równolegle do siebie samego aż do głębokości p. Promień powierzchni kulistej współśrodkowej z zewnętrzną powierzchnią kuli położonej w głębokości p, będzie: $R - p$; przeto nasz niepodatny kawałek musiałby się pomieścić na powierzchni $\alpha \left(\frac{R-p}{R}\right)^2$. Ponieważ jednak potrzebuje pola α a jest niepodatny, więc trzeba, aby warstwy znajdujące się na głębokości p o tyle się rozsunęły, aby mu zrobiły dostatecznie przestronne miejsce.

Pole brakujące jest:

$$\alpha - \alpha\left(\frac{R-p}{R}\right)^2 = \alpha\left(\frac{2p}{R} - \frac{p^2}{R^2}\right)$$

albo ponieważ $\left(\frac{p}{R}\right)^2$ jest zawsze wobec pierwszego wyrazu bardzo małe, można więc powiedzieć, że brakujące pole jest:

$$\alpha\frac{2p}{R}.$$

O tyle muszą się też rozsunąć warstwy leżące w głębokości p, rozsuwając się w jednem miejscu, muszą za to gdzieindziej skupić się, ścisnąć, dzięki czemu potworzą się fałdy albo inne kontrakcyjne odkształcenia. Z wierzchu leżące warstwy muszą w tych odkształceniach uczestniczyć. Przez rozsunięcie się warstw na głębokości p przekrój zagłębienia w powierzchni zewnętrznej o promieniu R powiększy się prawie ściśle o $\alpha\frac{2p}{R}$, to więc jest pole zyskane przez zapadlinę.

Dodajmy tu uwagę, że w zastosowaniu do ziemi głębokość p będziemy liczyć od średniej powierzchni lądów, albowiem chodzi nam o głębokość zapadliny w porównaniu z innemi częściami zewnętrznej skorupy.

III. Obliczenie pola, zajętego przez postkambryjskie sfałdowane góry.

Przedewszystkiem obliczymy pole pokryte przez sfałdowane warstwy zarówno takie, które obecnie wznoszą się w postaci wysokich gór, jak też i takie, które od dawna zostały zniesione i rozmyte przez wody. Uwzględnimy wszystkie góry, które utworzyły się od początku sylurskiej epoki, dawniejszych fałdów uwzględniać nie będziemy — Zakładamy, że pokłady spoczywające pod dnem oceanów wogóle nie są sfałdowane przynajmniej tam, gdzie dno jest płaskie. Wprawdzie niektóre części dna morskiego zaliczymy do sfałdowanych okolic, ale to będą takie miejscowości, o których nie można wątpić, że to są zatopione góry. Tak n. p. większa część dna morskiego w morzu Karaibskiem z pewnością należy do Antylskiej kordyliery a zatem powinna być zaliczona do krajów sfałdowanych. Inne podobne przypadki przytoczymy dalej przy właściwem obliczeniu.

Przedewszystkiem obliczymy pole pokryte przez fałdy na lądach, poczynając od Europy [1]). W Europie możemy zaliczyć do krajów sfałdowanych całą Francyę, Wką Brytanię, Hiszpanię, Włochy, półwysep Bałkański, Austro-Węgry i Niemcy, słowem całą Europę zachodnią i środkową; tylko Rosya, Finlandya i część Skandynawii, mianowicie cała prawie Szwecya powinny być wyłączone, w tych ostatnich krajach bowiem oprócz małego łańcucha krymskich gór i słabych fałdów w Donieckiem węglowem zagłębieniu niema zupełnie fałdów postkambryjskich. Granicę niesfałdowanej części Europy można przeprowadzić w taki sposób. Umówmy się uważać tak zwany Manycz za granicę Europy od strony Kaukazu, wtedy granicą niesfałdowanej Europy będzie Manycz, potem wybrzeże morza Azowskiego mniej więcej aż do tego miejsca, gdzie tak zwana Arabatska strzała przytyka do lądu, stąd należy poprowadzić granicę przez Krym w taki sposób, aby odciąć cały półwysep Kerczeński i łańcuch gór na południowym brzegu. Granica ta dojdzie do brzegu morza mniej więcej u ujścia rzeczki Almy, stąd należy ją prowadzić wzdłuż wybrzeża morza Czarnego aż do ujścia Dunaju, stamtąd wzdłuż Dunaju do ujścia Seretu, stamtąd wzdłuż biegu Seretu przez Mołdawię a potem przez Galicyę aż poza Lwów, potem wprost na północ aż do Bałtyku. W Skandynawii przeprowadziłem granicę wzdłuż podnóża gór Skandynawskich. W Rosyi Ural został naturalnie wyłączony, tam gdzie kończy się Ural jako granicę Europy wziąłem rzekę Jaik (Ural).

Z tego, co było powiedziane, widać, że zaliczyłem całe północne Niemcy, Królestwo Polskie i zachodnią Galicyę do krajów sfałdowanych pomimo tego, że większa część tych krajów przedstawia się jako równina. Ale wiadomo, że w północnych Niemczech pod płaszczem pokładów lodowcowych znajduje się dawna powierzchnia kraju nierówna i urozmaicona, w głębokich szybach natrafiano na pokłady należące do różnych geologicznych formacyj a przytem bynajmniej nie horyzontalne. W Królestwie góry Świętokrzyskie wyłażą z pod nowszych pokładów, system Sudetów wkra-

[1]) Pisząc ten paragraf, posiłkowałem się głównie dziełem E. Suessa „Das Antlitz der Erde“ a także dziełem Lapparenta „Traité de Geographie Physique“ Paryż, 1898 r. Przy obliczeniu pola sfałdowanych lub niesfałdowanych krajów posiłkowałem się Atlasem Stielera (wydanie 1899 r.), Atlasem Berghausa, Atlasem Oceanu Spokojnego, wydanym przez niemiecką „Seewarte“ w Hamburgu 1896 r., wreszcie Atlasem Finlandyi, wydanym przez Finlandzkie Towarzystwo geograficzne.

cza do zachodniej Galicyi i zachodniego Królestwa. Prawdopodobnie więc istniały tu kiedyś całe systemy starych gór, które później zostały rozmyte i zamienione na „peneplain's", jak mówi Davis, potem zostały przykryte przez nowsze a naostatku przez lodowcowe pokłady.

Pole krain niesfałdowanych, objęte powyżej wyszczególnionemi granicami, wynosi około 4·7 milionów km². Tymczasem pole całego lądu Europy, jeżeli przeprowadzimy granicę od Azyi wzdłuż grzbietu Uralu, rzeki Jaiku i Manycza, wedle obliczeń Wagnera wynosi około 9·34 milionów km.² [1]). W ten sposób na sfałdowane kraje w Europie zostają 4·64 mil. km.²

W Azyi można uważać za swobodne od postkambryjskich fałdów: Arabię i Syryę z Mezopotamią, Dekhan, północne Chiny i Koreę, dalej Mandżuryę. Co do Syberyi i Mongolii, to bardzo być może, że zawierają obszerne przestrzenie, w których od początku sylurskiej epoki nie utworzyły się żadne sfałdowane góry, ale tak mało jeszcze wiemy o geologicznej budowie tych krajów, że ostatecznie musiałem zrobić pewne dowolne przypuszczenie. Mianowicie założyłem, że mniej więcej połowa Rosyi azyatyckiej i Mongolii nie należy do krajów sfałdowanych w postkambryjskiej epoce i przyjąłem liczbę 7·8 mil. km.² jako pole tego hypotetycznego niesfałdowanego obszaru.

Co do Arabii i innych wyżej wymienionych krajów, to postąpiłem sobie w następujący sposób. Ponieważ Arabia, Syrya i Mezopotamia sąsiadują ze sobą, więc jako granicę tego obszaru wziąłem podnóże gór Taurus, jako wschodnią granicę podnóże pogranicznych gór Persyi, zresztą obszar ten wszędzie sięga aż do morza. Pole jego wynosi około 3·54 mil. km.²

Za północno-zachodnią granicę Dekhanu przyjąłem góry Aravalli, za północną i północno-wschodnią bieg Gangesu, ponieważ między górami Aravalli i Oceanem indyjskim z jednej strony oraz górami Aravalli i Gangesem z drugiej strony pozostały luki, więc granicę w tych miejscach przeprowadziłem prostoliniowo w kierunku osi gór Aravalli. Pole tego obszaru wynosi około 1·96 mil. km².

Jako południową granicę północnych Chin przyjąłem dolinę Yang-tse-kiangu aż do miasta Wuczang, stamtąd prawie wprost na

[1]) Penck. Morphologie der Erdoberfläche. Tom I, str. 131. Wszędzie podaję zaokrąglone liczby, bo ścisłe obliczenie pola sfałdowanych krajów jest — z wyjątkiem Europy — niemożebne.

północno-zachód aż do miasta Nieng-hsia nad rzeką Żółtą, zresztą jako granicę obszaru, obejmującego północne Chiny, Mandżuryę i Koreę, wziąłem wszędzie polityczną granicę, bo sąsiednią Mongolię, jak to wyżej było powiedziane, zdecydowałem się zaliczyć do wątpliwych okolic. Pole tego obszaru wynosi około 2·8 mil. km.²

Nareszcie ponieważ podobno we wschodniej części Indo-chińskiego półwyspu w Tonkinie i Kambodży są niesfałdowane obszary, więc wstawiłem na ich rachunek 0·5 mil. km.²

W ten sposób otrzymamy następujące pozycye:

Arabia, Syrya i Mezopotamia	3·54	milionów km.²
Dekhan	1·96	„ „
Północne Chiny, Mandżurya i Korea . . .	2·80	„ „
Niesfałdowane obszary w Indyach zaganges.	0·50	„ „
W Syberyi, Mongolii, w Azyi środkowej i wogóle w całym pozostałym azyatyckim kontynencie przypuszczalnie	7·80	„ „
Razem . . .	16·60	milionów km.²

W ten sposób oceniliśmy pole tych azyatyckich obszarów, które od początku sylurskiej epoki nie doznały sfałdowania na 16·6 mil. km.², ponieważ zaś pole całego azyatyckiego kontynentu wynosi [1]) przybliżenie 41·48 mil. km.², więc na obszar sfałdowany pozostaje 24·88 mil. km².

Pole północnej Ameryki wynosi około [2]) 19·96 mil. km.² Z tego trzeba odliczyć pole całej „tarczy kanadyjskiej“, t. j. całej krainy naokoło Hudsońskiej zatoki, tu bowiem szmaty palezoicznych pokładów spoczywają horyzontalnie na archaicznych skałach. Pole to można ocenić na jakie 5·3 mil. km.², następnie trzeba jeszcze odliczyć jakie 0·5 mil. km² na rachunek płaskowzgórza rzek Colorado i Green River oraz na rachunek gór Uinta i gór Skalistych, wiadomo bowiem, że wedle zdania amerykańskich geologów tak Uinta jak Góry Skaliste nie są właściwie sfałdowane. Wypadnie więc odliczyć 5·8 mil. km.² z 19·96 mil. km.², poczem zostaną 14·16 mil. km.² jako północno-amerykański sfałdowany obszar.

Dotąd dogodniej było z ogólnego obszaru kontynentu odliczać te obszary, które nie zawierają gór i fałdów postkambryjskich. Nic w tem dziwnego, bo Europa, Azya i północna Ameryka składają

[1]) Penck. loc. cit. str. 131.

[2]) Tamże.

się przeważnie z wielkich systemów gór, albo też z obszarów niegdyś górzystych, tylko potem przez rozmycie zniżonych i zniwelowanych. Inaczej wyglądają Afryka, Australia i południowa Ameryka: góry znajdują się tylko na skraju kontynentu, we wnętrzu na ogromnych przestrzeniach zalegają horyzontalnie warstwy różnego wieku poczynając od paleozoicznych, tu więc dogodniej będzie bezpośrednio obliczyć pole, pokryte przez sfałdowane góry.

W Afryce mamy góry Atlasu w Marokko, Algierze i Tunisie, pole przez nie zajęte wynosi tylko 0·72 mil. km.^{2} Alpy australskie na wschodnim skrawku kontynentu pokrywają około 1·05 mil. km.^{2}, Andy w południowej Ameryce zajmują 3·15 mil. km.^{2}

Przeto wielkie kontynenty dają następujące pozycye:

Europa	4·64	miliony	km.^{2}
Azya	24·88	„	„
Ameryka północna	14·16	„	„
„ południowa	3·15	„	„
Afryka	0·72	„	„
Australia	1·05	„	„
Razem	48·60	milionów	km^2

Teraz z kolei obliczymy pole tych podmorskich obszarów, w których wedle wszelkiego prawdopodobieństwa pokłady są sfałdowane. Naturalnie — jak zawsze tak i tu mamy na myśli fałdy utworzone nie wcześniej jak w sylurskiej epoce. Należy tu zaliczyć podmorskie stoki kontynentów u górzystych wybrzeży n. p. cały zachodni, t. j. Spokojno-oceaniczny podwodny stok obu amerykańskich kontynentów. Granicę tego stoku oznaczyłem w następujący sposób. Na północy mniej więcej aż do szerokości San Francisco izobata 2000 metrów trzyma się blizko wybrzeża, zaś izobaty 3000 i 4000 metrów przechodzą znacznie dalej, a przytem odstępy między niemi a także między izobatami 2000 metrów i 3000 są znacznie większe[1]) niż między izobatami 200 i 1000, 1000 i 2000 metrów. Tu więc przyjąłem izobatę 2000 metrów jako granicę między podwodnym stokiem kontynentu a płaskiem dnem oceanu. Trzymając się wciąż zasady, aby brać ostatnią blizko od wybrzeża przechodzącą izobatę za granicę podwodnego stoku, przyjąłem na południe od S. Francisco izobatę 3000 metrów jako graniczną. W ten

[1]) Wedle mapy Nr. 1 w Atlasie „Deutsche Seewarte, Stiller Ozean. Hamburg 1896.

sposób cała zatoka Kalifornijska została zaliczona do przybrzeżnego pasa. Idąc coraz dalej na południe, trzymałem się wciąż izobaty 3000 metrów aż do przylądka Corrientes, tu przeniosłem granicę na izobatę 4000 metrów, lecz na wysokości tego miejsca, gdzie granica rzeczypospolitej Nicaragua dochodzi do oceanu, znowu powróciłem do izobaty 3000 metrów. Na wysokości Guayaquil'u w Ecuadorze po raz drugi powróciłem do izobaty 4000 metrów i trzymałem się jej aż do pewnego punktu, położonego nieco na południo-zachód od Valparaiso. Stąd aż do przylądka Horn wziąłem izobatę 1000 metrów za granicę podwodnego stoku kontynentu. Pole pasa zawartego pomiędzy wybrzeżem a granicą powyżej podaną wynosi: 2·84 miliony km.²

O ile się zdaje, nie może być wątpliwości, że cały ten podwodny pas, cały ten podwodny stok jest jednocześnie zachodnim stokiem amerykańskich gór i do górzystego obszaru zaliczony być powinien. Natomiast gdy przejdziemy do zachodnich, t. j. azyatyckich i australskich wybrzeży oceanu Spokojnego, to zaraz natrafimy na cały szereg wątpliwości: n. p. gdzie zaliczyć podwodną terasę naokoło Kamczatki, czy do sfałdowanych, czy do niesfałdowanych obszarów, albo n. p. dno morza Żółtego, podobnie jak sąsiednie Chiny północne i Korea nie powinny być zaliczone do obszarów sfałdowanych w postkambryjskim okresie, ale obok mamy podwodne stoki wysp Japońskich, które napewno do tych obszarów zaliczone być powinny i t. d. i t. d. Ostatecznie więc kierując się trochę z góry powziętym zamiarem, aby pole obszarów sfałdowanych szacować raczej „in minus“ niźli „in plus“, zdecydowałem się postąpić w następujący sposób. Ponieważ podwodny stok australskiego kontynentu (mówię tu naturalnie o wschodniem wybrzeżu Australii). jest oczywiście jednocześnie stokiem gór australskich, więc zaliczyłem go w całości do sfałdowanych obszarów, pole jego wraz z Tasmanią oceniam na co najmniej 1 milion km², t. j. na tyleż, co pole zajęte przez góry Australii na kontynencie. Dokładniejsze obliczenie pola tego obszaru okazało się bardzo trudne z powodu pewnych wątpliwości co do granic. Dalej ponieważ wszystkie wyspy u wybrzeży azyatyckich i australskich, a także wyspy Sundzkie są górzyste, przeto zaliczyłem je do obszarów sfałdowanych, aby zaś uwzględnić tę okoliczność, że to są nadwodne części wyrastających z dna oceanu górskich łańcuchów, postanowiłem

pole ich podwoić. W ten sposób otrzymałem następujące [1]) pozycye:

Nowa Gwinea	785.000	km.²
Borneo	734.000	„
Sumatra	421.000	„
Jawa	126.000	„
Celebes	179.000	„
Inne wyspy Sundzkie	180.000	„
Nowa Zelandya (obie wyspy)	228.000	„
Wyspy Japońskie	382.000	„
Sachalin	76.000	„
Filipiny	296.000	„
Formoza	35.000	„
Wyspy Salomona	44.000	„
Archipelag Bismarcka	47.000	„
Nowa Kaledonia i wyspy Loyalty	20.000	„
Razem	3,533.000	km.²

Ponieważ postanowiliśmy podwoić tę liczbę, więc weźmiemy zamiast niej: 7·06 mil. km.²

Teraz należy zająć się oceanem Atlantyckim i Śródziemnem (europejskiem) morzem. W oceanie Atlantyckiem trzeba najpierw obliczyć obszar, zajęty przez antylską kordylierę. Jako granicę wziąłem wybrzeże lądu amerykańskiego i izobatę 4000 metrów, wyłączając także zagłębienia Yukatańskie i Curaçao, poczynając od izobaty 4000 metrów. Jednakże od strony zatoki Meksykańskiej wziąłem jako granicę izobatę 3000 metrów, kanał Florydzki został wyłączony, ale n. p. cała ławica wysp Bahama weszła w skład tego obszaru. Całe pole antylskiej kordyliery, t. j. wyspy wraz z ich podwodnemi podstawami w powyżej oznaczonych granicach, wynosi około 2·7 mil. km.².

Po stronie europejskiej Atlantyku należy uwzględnić podwodne terasy u zachodnich wybrzeży Europy. Sąsiedni ląd wszędzie się składa ze sfałdowanych pokładów, takiej samej natury muszą być i podwodne terasy, które zresztą zamieniłyby się w ląd, gdyby morze opadło o 200 metrów. Tak samo w morzu Śródziemnem cały Archipelag ze wszystkiemi wyspami aż po Kretę, dalej całe morze

[1]) Dane zaczerpnąłem po części z Pencka Morphologie der Erdoberfläche, poczęści z Kalendarza gotajskiego, małe wyspy pominąłem.

Adryatyckie ze wszystkiemi wyspami, wreszcie wyspy Balearskie, Korsyka, Sardynia i Sycylia ze swojemi podmorskiemi podstawami prawdopodobnie należą do obszarów sfałdowanych i to nawet w nie tak bardzo odległych epokach.

Pole podwodnej zachodnio-europejskiej terasy, włączając także wyspy W. Brytanii i morze Niemieckie, wynosi 2,590.000 kilom. kwadr. Jako granicę przyjąłem wszędzie izobatę 200 metrów.

Pole Archipelagu wraz z wyspami, nie wyłączając Rodos i Krety, wynosi około 190.000 km.² Adryatyk z wyspami 145.000 km.², wreszcie wyspy Balearskie, Korsyka, Sardynia, Sycylia wraz z ich podwodnemi podstawami, a następnie podwodna terasa w zachodniej części Śródziemnego morza wynoszą razem 257.500 km.² I tu wszędzie jako granicę wziąłem izobatę 200 metr., ale u wybrzeży afrykańskich naprzeciw Sycylii zaliczyłem do sfałdowanego obszaru tylko tę część podwodnej terasy, która znajduje się na przedłużeniu gór Atlas, co leży dalej na wschód, to już należy do afrykańskich horyzontalnie uwarstwowanych obszarów.

W ten sposób otrzymałem następujące pozycye:

Podwodna terasa w Atlantyku wraz z Wielką Brytanią	2,590.000	km.²
Archipelag z wyspami	190.000	„
morze Adryatyckie z wyspami	145·000	„
podwodna terasa w zachodniem morzu Śródziemnem, oraz wyspy Balearskie, Korsyka, Sardynia i Sycylia	257.500	„
Razem . . .	3,182.500	km.²

albo okrągło 3·18 mil. km.²

Teraz zliczymy wszystkie główne pozycye.

Obszar sfałdowany na kontynentach	48,600.000	km.²
Pas u amerykańskich wybrzeży oceanu Spokojnego	2,840.000	„
Pas u australskich wybrzeży oceanu Spokojnego	1,000,000	„
Wyspy w zachodniej części oceanu Spokojnego, oraz wyspy Sundzkie i ich podstawy . .	7.060.000	„
Antylskie Kordyliery	2.700.000	„
Podwodna terasa u europejskich wybrzeży Atlantyku. Wka Brytania i morze Niemieckie, dalej terasa w zachodniem morzu Śródziemnem,		
Do przeniesienia . . .	62,200.000	km.²

Z przeniesienia . . .	62,200.000 km.²
wyspy na morzu Śródziemnem, morze Adryatyckie i Archipelag	3,180.000 „
Razem . . .	65,380.000 km.²

Zupełnie pominęliśmy ziemie arktyczne i antarktyczne, bo nazbyt mało o nich wiemy, aby można było coś pewnego powiedzieć. Już z tego powodu otrzymana przed chwilą suma musi być trochę za mała, a gdy zważymy, że może całe dno morskie w Polinezyi należy do obszarów sfałdowanych, że prócz tego mogą być w innych okolicach sfałdowane pokłady na dnie morza, to przyjdziemy do przekonania, że 65·38 mil. km.⁵, to bardzo skromna liczba.

IV. Obliczenie ΔA.

Przyjęliśmy 65·38 mil. km.² jako pole sfałdowanych obszarów, ponieważ zaś pole powierzchni całej ziemi wynosi 509·5 mil. km.², więc obszar sfałdowany zajmuje około 12·8% powierzchni ziemi. Obszary sfałdowane różnią się między sobą pod różnymi względami. Niektóre z nich są słabiej sfałdowane, inne znów przeciwnie doznały bardzo gwałtownych deformacyj, są takie okolice, które od czasów sylurskich aż do dzisiejszej epoki raz tylko zostały sfałdowane, inne zaś podlegały deformacyom kilka razy. — W niektórych miejscach siły sprawiające deformacyę stale albo prawie stale działały w jednym i tym samym kierunku, w innych zaś zmieniały kierunek, w tych ostatnich miejscach budowa geologiczna bywa zazwyczaj bardzo zawiła. Rzecz prosta, że skurczenie powierzchni podczas sfałdowania musiało być w różnych miejscach różne, w niektórych okolicach mogło być mniejsze, w innych większe. Być może, że niektóre kawałki skorupy n. p. te, które po kilka razy doznały sfałdowania, zajmują obecnie ledwie połowę albo trzecią część tej przestrzeni, którą pierwotnie zajmowały, ale jednocześnie są inne, które przez sfałdowanie straciły ledwie małą cząstkę ze swej pierwotnej rozległości. Naturalnie nie można obliczyć, ile każdy sfałdowany obszar stracił ze swej pierwotnej rozległości; na to nie mamy dosyć danych. Ale możemy postąpić inaczej. Niektórzy geolodzy, w rzadkich zresztą przypadkach, próbowali ocenić skurczenie sfałdowanego obszaru; można te dane zestawić, wziąć średni rezultat i na podstawie tego rezultatu obliczyć skurczenie całego sfałdowanego obszaru.

Sfałdowane góry mają pospolicie kształt łańcuchów, t. j. wałów. Wzdłuż łańcucha w kierunku grzbietu niema żadnych wyraźnych śladów ściśnienia i skurczenia [1]), skurczenie nastąpiło w kierunku poprzecznym do osi grzbietu, dla tego też, gdybyśmy rozścielili taki fałd zupełnie horyzontalnie, to długość jego nie uległaby zmianie, zato wszerz rozścielony fałd naturalnie zająłby większą przestrzeń, niż nierozścielony. Z tego powodu badacze, którzy zajmowali się wymierzeniem rzeczywistej rozległości sfałdowanych warstw i wykonywali owe idealne horyzontalne rozścielanie, podają zawsze tylko obecną szerokość łańcuchą i szerokość warstw rozścielonych. Oto są niektóre dane, zapożyczone u Pencka [2]).

W pierwszej kolumnie stoi szerokość pasa [w kilometrach] obecnie zajętego przez sfałdowane warstwy, w drugiej szerokość tego samego pasa, gdyby warstwy zostały horyzontalnie rozścielone, w trzeciej wreszcie stosunek liczb drugiej kolumny do pierwszej; ten stosunek właśnie wyraża skurczenie pierwotnego obszaru do jego obecnych rozmiarów, jest to właśnie ta wielkość, o którą nam głównie chodzi.

Wedle Heima	Jura Szwajcarska koło Genewy .	17	22	1·294
„ „	„ „ „ Bienne .	24	29	1·208
„ „	Kettenjura (średnio)	7	12	1·714
„ „	Alpy północne i środkowe w Szwajcaryi (średnio)	82	158	1·927
Wedle Rothpletza	Alpy wschodnie (średnio) . . .	222	253	1·139
„ Claypole'a	Appallache I przekrój poprzeczny	105	161	1·533
„ „	„ II „ „	79	97	1·215
„ Leconte'a	pobrzeżna kalifornijska kordyliera	10	24—29	2·4 2·9

Ostatniej pozycyi Leconte'a (10—29 stosunek 2·9) nieuwzględniam, bo wydaje mi się nieco przesadzoną, biorę średnią wartość pozostałych ośmiu stosunków i otrzymuję liczbę 1.554. Można więc przypuścić, że gdybyśmy rozścielili horyzontalnie wszystkie sfałdowane części skorupy, to pokryłyby pole 1.554 razy większe, aniżeli to, które obecnie pokrywają. Lecz wedle poprzednich obliczeń pole pokryte przez fałdy wynosi około 65·38 mil. km.^{2} Mnożąc tę

[1]) Bywają jednak fałdy ściśnione wzdłuż osi, n. p. fałdy na półwyspie Kerzeńskim (wedle Andrussowa) wyglądają tak, jak podłużne bąble, musiały więc doznać ściśnienia wzdłuż głównej osi.

[2]) Morphologie der Erdoberfläche, tom I. str. 429 i 430.

liczbę przez 1.554 otrzymamy 101·6 mil. km.² jako pole pierwotnie pokryte przez niesfałdowane warstwy. Różnica 101·6 — 65·38 = 36·22 mil. km.² przedstawia nam pole, które powierzchnia ziemi straciła przez sfałdowanie od początku sylurskiej epoki aż do dzisiejszej.

Lecz zanim weźmiemy liczbę 36·22 mil. km.² jako podstawę dalszych rachunków, wprzódy wykonamy obliczenie na podstawie innych założeń. Chodzi nam bowiem o to, aby najpierw ocenić zmniejszenie się powierzchni ziemi możliwie nizko i otrzymać jak najniższą liczbę, oznaczającą czas, który upłynął od początku sylurskiej epoki. Trudno mi teraz wytłómaczyć, dlaczego tak uparcie dążę do tego, aby ów okres czasu zmniejszyć do możliwie skromnych rozmiarów; to się okaże dalej z rozumowań, zawartych w następnym paragrafie.

Pozostawimy więc tymczasem stosunek 1.554 i różnicę 36·22 mil. km.² na boku, a weźmiemy najmniejszy z ośmiu wyżej przytoczonych stosunków, mianowicie stosunek 1·139 podany przez Rothpletza dla Alp wschodnich.

Mnożąc 65·38 przez 1·139 otrzymamy 74·467... albo okrągło 74·47 mil. km.² Różnica 74·47 — 65·38 = 9·09 mil. km.² Tę różnicę weźmiemy za podstawę dalszych rachunków. t. j. założymy początkowo, że od początku sylurskiej epoki aż do dzisiejszych czasów ziemia straciła tylko 9·09 mil. km.² na utworzenie gór. Ale aby otrzymać ΔA, musimy jeszcze zrobić poprawki. o których była mowa w II paragrafie. Założyliśmy tam. że zapadlina o głębokości p a polu $\varkappa$ wymaga rozszerzenia się powierzchni ziemi o pole

$$2\varkappa\frac{p}{R},$$

dalej założyliśmy, że to rozszerzenie w jednem miejscu musi być zrównoważone przez skurczenie powierzchni w drugiem miejscu o to samo pole

$$2\varkappa\frac{p}{R},$$

a wreszcie postanowiliśmy fałdy i góry, które mogłyby się utworzyć dzięki temu skurczeniu. nie kłaść na karb kurczenia się ziemi wskutek wiekowego oziębienia, t. j. postanowiliśmy odliczyć pole $2\varkappa\frac{p}{R}$ z pola straconego na utworzenie fałdów. Wreszcie w paragrafie II zapowiedzieliśmy, że będziemy uważać wszystkie morza i

wszystkie oceany za zapadliny oraz, że będziemy liczyć głębokość p od średniej powierzchni lądu.

Uważajmy różne kawałki skorupy o polach $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n$ i załóżmy, że obniżyły się do głębokości $p_1, p_2 \ldots p_n$.

Pola, o które powierzchnia kuli musiała się rozszerzyć, aby te zapadliny mogły się utworzyć są:

$$\frac{2\alpha_1 p_1}{R}, \frac{2\alpha_2 p_2}{R} \ldots \frac{2\alpha_n p_n}{R}$$

przeto całe pole w ten sposób zyskane jest:

$$\frac{2}{R}\sum_{i=1}^{n} \alpha_i p_i$$

albo, biorąc zamiast sumy całkę

$$\frac{2}{R}\int p d\alpha,$$

przyczem rozumie się, że całkowanie odnosi się do całego pola, zajętego przez zapadliny, czyli, jak w danym razie, do całego pola zajętego przez oceany i morza.

Ale wedle definicyi średnia głębokość oceanu, którą oznaczymy przez P, wyraża się wzorem

$$P = \frac{1}{A_1}\int p d\alpha,$$

gdzie przez A_1 (dla odróżnienia od A, oznaczającego całkowite pole powierzchni ziemi) oznaczamy pole zajęte przez oceany i morza. Widzimy tedy, że pole zyskane dzięki zapadlinom, daje się obliczyć w bardzo prosty sposób, mianowicie mamy

$$\frac{2}{R}\int p d\alpha = \frac{2 . P A_1}{R}.$$

Średnia głębokość oceanów i mórz razem wziętych wynosi wedle Wagnera i Supana 3650 metrów, ponieważ atoli liczymy głębokość zapadlin od średniej powierzchni lądów, a średnia wysokość lądów nad poziomem morza wynosi 735 metrów, więc kładziemy:

$$P = 3650 + 735 = 4385 \text{ metr.} = 4{\cdot}385 \text{ kilom.}$$

Następnie kładziemy:

$$R = 6370 \text{ km.},$$
$$A_1 = 0{\cdot}723\, A,$$

gdzie A oznacza całkowite pole powierzchni ziemi. Lecz

$$A = 4\pi R^2,$$

przeto:

$$\frac{2PA_1}{R} = \frac{2 . P . 4\pi R^2 . 0{\cdot}723}{R} = 8\pi . 6370 . 0{\cdot}723 \times 4{\cdot}385.$$

Wykonawszy rachunki, otrzymamy w rezultacie

$$\frac{2PA_1}{R} = 507570 \text{ km}^2.$$

Zamiast tej liczby weźmiemy okrągło 0·51 mil. km². Będzie to pole zyskane przez zapadliny, równe mu stracone na fałdy pole 0·51 mil. km² trzeba odjąć od 9·09 mil. km².

Ale na tem nie koniec, trzeba jeszcze zrobić drugą poprawkę, zapowiedzieliśmy bowiem, że odejmiemy pole równe polu zajętemu przez wulkaniczne żyły, dyki i wogóle intruzywne wulkaniczne masy. Z powodu braku danych i ogromnej trudności w zestawieniu nawet tych nielicznych danych, które dałyby się tu i ówdzie zebrać, niema żadnej możności obliczyć to pole dokładnie, trzeba się zadowolić pewną przybliżoną oceną.

Tillo [1]) utrzymuje, że wśród 98·03 mil. km² geologicznie zbadanej powierzchni lądu 3·96 mil. km² są pokryte przez wulkaniczne pokłady, inaczej mówiąc, prawie ściśle 4% powierzchni zbadanej są pokryte przez wulkaniczne pokłady. Gdyby nawet, co wielce wątpliwe, ten sam stosunek zachodził co do powierzchni geologicznie niezbadanej, to wypadłoby przyjąć, że wogóle 4% powierzchni ziemi należy do wulkanicznych pokładów.

Pole całej powierzchni ziemi wynosi około 509·5 mil. km², 4% tego pola wynoszą 20·38 mil. km². Jest to znaczna przestrzeń, ale przeważna jej część przypada na pokłady wulkanicznych tufów, które tworzą tylko jakby płaszcz, przykrywający inne pokłady, jeszcze większa część przypada na płaszcze stwardniałych law, jak

[1]) Patrz mapę $^7/_8$ w Atlasie Berghausa.

n. p. w Dekhanie albo Oregonie w północnej Ameryce. Na masy intruzywne pozostanie malutka część, może nie więcej jak 1%. Weźmiemy jednak znacznie większą przestrzeń, całe 0·5 mil. km² t. j. prawie 2·5%.

Dodając obie poprawki de siebie, otrzymamy liczbę 0·51 + 0·5 t. j. 1·01 mil. km². Jeżeli odejmiemy tę poprawkę od 9·09 mil. km², to pozostanie nam 8·08 mil. km². Kładziemy więc ostatecznie:

$$\Delta A = -8{,}08 \text{ mil. km}^2,$$

przydajemy znak —. bo to jest skurczenie, zatem odjemny przyrost powierzchni. Przypominamy, że ΔA oznacza zmianę pola powierzchni ziemi od początku sylurskiej epoki aż do dzisiejszych czasów, zmianę spowodowaną przez kurczenie się ziemi wskutek oziębienia.

V. Obliczenie czasu: $t_2 - t_1$.

Aby obliczyć czas $(t_2 - t_1)$. t. j. czas, który upłynął od początku sylurskiej epoki aż do dzisiejszej, musimy powrócić do wzoru XII z I paragrafu. Wzór ten wygląda tak:

$$t_2 - t_1 = -\frac{\gamma_2}{48\pi R\varrho . k} \cdot \Delta A \cdot \frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}} . \qquad \text{I}$$

Wciąż trzymając się z góry powziętego zamiaru, aby prowadzić rachunek tak, żeby $(t_2 - t_1)$ wypadło jak najmniejsze, założymy, że czynnik:

$$\frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}}$$

ma najmniejszą możebną wartość, t. j. równa się jedności. Co do R, to kładziemy jak zwykle:

$$R = 6370 \text{ km.}$$

Dalej wedle tego, co było powiedziane na końcu poprzedniego paragrafu:

$$\Delta A = 8{,}080{.}000 \text{ km}^2,$$

γ_2 i k zapożyczymy wprost u lorda Kelvina (W. Thomsona), mianowicie ze wspomnianej kilkakrotnie rozprawy „On the Cooling

of the Earth". Dlatego bierzemy te wartości a nie inne, bo chcemy, żeby otrzymane przez nas wyniki były porównywalne z liczbami lorda Kelvina. Współczynnik μ zapożyczamy u O. Fishera [1]). Wartości liczebne tych stałych są:

$$\gamma_2 = 50$$
$$k = 400$$
$$\mu = 0{\cdot}0000071$$

w jednostkach: stopa angielska, rok i stopień Fahrenheita. Stąd:

$$\frac{\gamma_2}{\mu k} = \frac{50}{400 \cdot 0{\cdot}0000071} = \frac{1}{0{\cdot}0000568}.$$

Wymiary tego współczynnika są te same, co odwrotności prędkości, t. j. $\left(\frac{T}{L}\right)$. Zostawiając rok jako jednostkę czasu, weźmiemy zamiast stopy angielskiej kilometr jako jednostkę długości. Ponieważ kilometr równa się 3280·83 stopom angielskim, przeto w nowych jednostkach współczynnik $\frac{\gamma_2}{\mu k}$ przybierze wartość:

$$\frac{\gamma_2}{\mu k} = \frac{3280{\cdot}83}{0{\cdot}0000568}.$$

Teraz możemy podstawić wartości na R, ΔA i t. d. we wzór I, poczem otrzymamy:

$$t_2 - t_1 = 486 \text{ milionów lat (przybliżenie).}$$

To znaczy, że od początku sylurskiej epoki aż do dzisiejszych czasów upłynęło około 486 milionów lat. Jest to duża liczba. Joly znalazł, że od czasu, gdy istnieją oceany a rzeki przynoszą im sole wymyte z pokładów ziemskich upłynęło około 95 milionów lat. Tymczasem chyba nie można wątpić, że na początku sylurskiej epoki już istniały lądy i oceany, że zatem data utworzenia się oceanów jest wcześniejsza od początku sylurskiej epoki. Wnosząc ze współczesnej prędkości osiadania nowych pokładów w porównaniu z grubością kolejnych formacyi, Geikie sądzi, że 10^8 milionów lat powinno wystarczyć na wszystkie epoki geologiczne, które pozostawiły po sobie ślady życia. Ponieważ definicya Geikiego obej-

[1]) Physics of the Earth's Crust. Londyn 1889, str. 102.

muje także pierwszą z paleozoicznych — kambryjską formacyę, która jest wcześniejsza od sylurskiej. więc data początkowa Geikiego jest także wcześniejsza od początku sylurskiej epoki. Wreszcie przypomnę, że lord Kelvin oceniał przeciąg czasu, który upłynął od chwili stwardnienia aż do dzisiejszych czasów na 100 milionów lat. Założenia jego są takie, że jego początkową datę należy uważać za jeszcze wcześniejszą niźli początkowe daty Geikiego lub Jolyego. Liczby 100 milionów i 486 milionów są porównywalne, ale druga jest około pięciu razy większa od pierwszej. Tymczasem zrobiliśmy wszystko, co można było zrobić, aby sprowadzić liczbę $(t_2 - t_1)$ do najmniejszych rozmiarów. Założyliśmy, że współczynnik

$$\frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}}$$

ma wartość 1, podczas gdy powinien mieć wartość większą od 1, choć mniejszą od 2, skromnie oszacowaliśmy obszar zajęty przez sfałdowane warstwy, wreszcie jako współczynnik skurczenia wzięliśmy liczbę 1·139 zamiast 1·554, jak właściwie należało. Gdybyśmy n. p. wzięli ten ostatni współczynik, to na $t_2 - t_1$ otrzymalibyśmy około 2000 milionów lat.

Powtarzam zatem raz jeszcze, że prowadziliśmy cały rachunek „in minus“. Nie użyliśmy chyba tylko jednego możebnego środka w celu zmniejszenia pola ΔA, względnie liczby $t_2 - t_1$, która jest doń proporcyonalna. Chodzi tu o następującą okoliczność. Wydaje mi się wprawdzie, że zapadlinom przypisaliśmy aż zanadto wielką rolę w tworzeniu fałdów (mówię tu o tych fałdach, które tworzą się w celu skompensowania pola zyskanego przez zapadliny, co do szczegółów odsyłam [1]) do II paragrafu), ale załóżmy, że one rzeczywiście odgrywają bardzo ważną rolę. Wtedy możnaby powiedzieć, że nie uwzględniliśmy dostatecznie dawniejszych zapadlin, w dzisiejszem ukształtowaniu powierzchni ziemi niewidocznych. Załóżmy np., że oceaniczne zagłębienia kilkakrotnie tworzyły się na nowo, podczas gdy stare prawie zupełnie znikały wskutek zasypania i odkształceń dna, załóżmy dalej, że oceaniczne zagłębienia przeważnie tworzyły się przez zapadanie się pewnych części skorupy; wtedy mogłoby się okazać, że poprawka 0·51 miliona km² na rzecz

[1]) Kwestya ta należy do teoryi odkształcania się ziemi, której nie mogę tu rozwijać. Gdybyśmy wszakże mogli wdać się w niektóre szczegóły, to okazałoby się, że prędzej przeceniamy, niż niedoceniamy znaczenia zapadlin.

zapadlin była za małą, że trzeba przyjąć większą poprawkę. Sądzę jednak, że możnaby ją co najwyżej potroić albo powiększyć w czwórnasób — ale chyba nie możnaby wziąć dziesięć razy większej poprawki. Tymczasem dopiero wobec dziesięć razy większej poprawki ΔA zmiejszyłoby się do 3·49 milionów km^2, a $t_2 - t_1$ do prawie 210 milionów lat.

Ale postać rzeczy zupełnie się zmieni i rezultaty rachunku będą o wiele bliższe do tych, które otrzymali Joly i Geikie, jeżeli zamiast współczynników μ i k O. Fishera i lorda Kelvina weźmiemy inne. Współczynniki k i μ Kelvina i Fishera odnoszą się właściwie tylko do skał powierzchniowych takich, jak granity, gneisy i t. d. Tymczasem w naszem zadaniu k i μ oznaczają pewne średnie odnoszące się do całej ziemi. Są to średnie „sui generis", bo ze względu na to, że w różnych epokach oziębienie i kurczenie się są najznaczniejsze w coraz to głębszych warstwach — wartości średnie na k i μ są zależne nie tylko od rozkładu materyałów we wnętrzu ziemi, ale także od czasu.

Bądź co bądź ponieważ wnętrze ziemi zawiera wielkie masy żelaza, spróbujmy zamiast poprzednio wziętych wartości na k i μ wstawić odpowiednie wartości dla żelaza. Pomimo niektórych wątpliwości co do natury współczynnika k możemy na pewno twierdzić, że dla żelaza k jest znacznie większe, niż k podane przez Kelvina. Wspomniałem o wątpliwościach, bo np. dotąd nie wiemy na pewno, czy dla metali k wzrasta z temperaturą, czy nie. Tak n. p. Forbes sądził, że dla metali k zmniejsza się, gdy temperatura wzrasta [1]), Angström [2]) nawet proponował wzór empiryczny:

$$k = 0{\cdot}2409\ (1 - 0{\cdot}002874\ \theta).$$

Gdzie θ oznacza temperaturę w stopniach C, a inne jednostki są jednostkami systemu C. G. S. Jednocześnie atoli Tait i Mitchell znaleźli [3]), że współczynnik k dla wszystkich metali wzrasta z podniesieniem się temperatury.

Pomimo tych wątpliwości różnica między wartościami k u żelaza i k u skał jest tak ogromną, że nie może być mowy o tem,

[1]) Winkelmann: Handbuch der Physik. II tom, II sekcya. Wrocław 1896, str. 279. U Winkelmanna to, co my tu oznaczamy przez k, jest oznaczone przez a^2.

[2]) Tamże, str. 283.

[3]) Tamże, str. 280. Najnowsze doświadczenia Holborna i Daya potwierdzają wyniki otrzymane przez Taita i Mitchella.

aby przy wysokich temperaturach współczynnik żelaza k mógł być równy współczynnikowi k Kelvina.

Wedle Mitchella dla żelaza $k = 0{\cdot}01190$ przy 0^0 C
„ $= 0{\cdot}01274$ „ 100^0 C
„ $= 0{\cdot}01358$ „ 200^0 C
„ $= 0{\cdot}01442$ „ 300^0 C.

Jednostki, których używał Mitchell, są: stopa angielska, minuta oraz stopnie stustopniowego termometru. Aby módz porównać te k z Kelvinowskim k, dość jest wziąć jako jednostkę czasu zamiast minuty rok. Ponieważ rok ma prawie ściśle 365·25 dni a każda doba ma 1440 minut, więc trzeba pomnożyć współczynnik Mitchella przez

$$365{\cdot}25 \times 1440 = 525960.$$

Pomimo tego, że właściwie należałoby wziąć przynajmniej największy ze współczynników Mitchella, t. j. ten, który odpowiada temperaturze 300^0 C, my jednak zadowolimy się najmniejszym, tym, który odpowiada temperaturze 0^0 C. Weźmiemy więc $k = 0{\cdot}01190$ i pomnożymy przez 525960; otrzymamy w rezultacie $k = 6253$, t. j. $15^1/_2$ razy więcej aniżeli k lorda Kelvina (wedle Kelvina $k = 400$).

Co się tyczy μ, to zauważmy, że współczynnik O. Fishera 0·0000071 na 1^0 F odpowiada $\mu = 0{\cdot}00001278$ na 1^0 C, co wedle Voigta [1]) byłoby równe współczynnikowi żelaza μ przy temperaturze $31{\cdot}5^0$ C, zaś wedle Fizeau [2]) współczynnikowi żelaza meteorycznego μ przy temperaturze 104^0 C. Stąd widzimy, że μ można zostawić bez zmiany.

Ponieważ k figuruje w mianowniku wyrażenia na $(t_2 - t_1)$ (patrz wzór I na początku paragrafu) a nowe k jest 15·63 razy większe od poprzedniego, więc dość jest poprzednią liczbę 486 milionów lat rozdzielić na 15·63, aby otrzymać nowy rezultat odpowiadający nowym założeniom. Po wykonaniu dzielenia otrzymamy tylko 31·1 mil. lat. Nawet gdybyśmy odrzucili poprawki omówione w końcu IV paragrafu, gdybyśmy zamiast współczynnika skurczenia 1·139 wzięli 1·544, tj. gdybyśmy zamiast $\Delta A = 8{\cdot}08$ milionów km³

[1]) Winkelmann loc. cit. str. 59 i 60.

[2]) Tamże str. 59. Współczynnik μ wzrasta razem z temperaturą tak samo dla żelaza, jak dla skał, jednakże przyrosty na 1^0 nie są jednakowe ani też stale proporcyonalne.

wzięli $\Delta A = 36{\cdot}22$ mil. km^2, to, jeżeli $k = 6253$, otrzymalibyśmy zawsze tylko 139·1 mil. lat, t. j. liczbę nie wiele przewyższającą te, które podają Joly i Geikie. Prawda, że zamiast kłaść

$$\frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}} = 1,$$

należałoby przyjąć wartość tego współczynnika większą albo nawet maksymalną, ale nawet i w takim razie $t_2 - t_1$ osiągnęłoby dopiero wartość około 278 milionów lat.

Ponieważ wedle spostrzeżeń Mitchella k wzrasta razem z temperaturą, a we wnętrzu ziemi panują wysokie temperatury, więc nasuwa się pytanie, czy nie należy wziąć jeszcze większe k aniżeli $k = 6253$, ale na to odpowiemy, że bądź co bądź k we wzorze I ma znaczenie pewnej średniej w stosunku do całej ziemi. Tymczasem choćby nawet całe wnętrze składało się z czystego żelaza [1]), to zawsze należy pamiętać o tem, że zewnętrzne warstwy odznaczają się małem przewodnictwem, a wskutek tego średnie wartości na k muszą być mniejsze od k właściwego żelazu.

Tutaj też należy zwrócić uwagę na pewną ważną okoliczność. Powiedziałem już wyżej, że miejsce chwilowo najbardziej intensywnego oziębienia i skurczenia z czasem zstępuje coraz głębiej, oraz że wskutek tego średnie wartości na k i μ zależą nie tylko od rozkładu materyi wewnątrz ziemi, ale także od czasu. Oczywiście średnia wartość na k będzie większą wtedy, gdy najintensywniej oziębiają się głębsze, dużo żelaza zawierające warstwy. Oczywiście można brać tem większe wartości na k, im dłużej miejsce najintensywniejszego oziębienia pozostaje w warstwach dobrze przewodzących ciepło. Stąd wynika wniosek, że jeżeli k ma posiadać dużą wartość a $t_2 - t_1$ małą, to trzeba założyć, że miejsce najbardziej intensywnego oziębienia już od bardzo dawna n. p. od samego początku sylurskiej epoki znajduje się w warstwach dobrze przewodzących ciepło.

Warto zaznaczyć, że jeżeli ziemia składa się z jądra dobrze przewodzącego ciepło, otoczonego cienkim płaszczem źle przewo-

[1]) Warto porównać nasze wnioski z tem, co mówi Wiechert (Nachrichten der Gesellschaft der Wiss. Göttingen 1897 r.) Wiechert uważa ziemię za ciało złożone z żelaznego jądra okrytego cienkim kamiennym płaszczem.

dzących pokładów, to gradient geotermiczny musi koniecznie być w jądrze znacznie większy, niż w powierzchownych warstwach. Stosunki między obu gradientami zależą wprawdzie nie od termometrycznych współczynników przewodnictwa k, o których tu wciąż była mowa, tylko od współczynników przewodnictwa „sensu stricto", które chwilowo oznaczymy przez $\varkappa$, ale $\varkappa$ żelaza jest nietylko większe niż $\varkappa$ skał, ale nawet większe w znacznie większym stosunku niż k, bo przeszło 200 razy. Prawda, że gradient geotermiczny zależy jeszcze od niektórych innych warunków, ale znaczna różnica w zdolności do przewodzenia ciepła musi się odbić na gradiencie.

Nasuwa się nam jeszcze jedna uwaga, której pominąć nie możemy. Kilka lat temu J. Perry [1]) zauważył, że wiek ziemi obliczany metodą Kelvina wypada znacznie dłuższy, skoro założymy, że wnętrze składa się z warstw znacznie lepiej przewodzących ciepło aniżeli skały zewnętrznej skorupy. Aby to zrozumieć, trzeba sobie uprzytomnić, na czem polega metoda Kelvina. Kelvin zakłada, że pewnej chwili ziemia miała jednakową temperaturę 7000° F., a następnie oblicza, ile lat było potrzeba, aby gradient w powierzchownych warstwach wzrósł do 50 stóp na 1° F. Powiadam „wzrósł", bo oczywiście na początku spadek temperatury w powierzchownych warstwach był ogromny, a gradient odwrotnie bardzo a bardzo mały. Z biegiem czasu spadek temperatury zmniejszał się, a gradient wzrastał. Kładąc $k = 400$ Kelvin znalazł, że trzeba było około 100 milionów lat, aby gradient wzrósł do 50 stóp na 1° F. Cóż teraz będzie, jeżeli założymy, że wnętrze składa się z materyałów dobrze przewodzących ciepło? Wtedy z wnętrza ziemi ciepło szybko i łatwo napływa do skorupy, nie dopuszcza do zmniejszenia spadku temperatury, a więc choć naturalnie ten spadek z biegiem czasu ostatecznie się zmniejsza, ale to zmniejszanie się postępuje bardzo powoli, t. j. odwrotnie gradient w powierzchownych warstwach wzrasta bardzo powoli.

Perry przytacza następujący przykład. Zakłada, że źle przewodząca skorupa ma tylko 4 kilometry grubości (to zresztą trochę za mało), następnie zakłada, że k wnętrza jest 14 razy większe jak k skorupy (u nas 15·5 razy większe), zaś $\varkappa$ jest tu 79 razy większe [2]) jak $\varkappa$ skorupy (powiedzieliśmy wyżej, że $\varkappa$ żelaza jest

[1]) On the Age of the Earth. Nature tom 51 (1895 r.) Nr. 1314, str. 224—227.

[2]) Należy zauważyć, że Perry używa symbolów k i $\varkappa$ właśnie we wprost przeciwnem znaczeniu.

około 200 razy większe niż x skał) i okazuje, że od chwili. gdy temperatura była wszędzie stała i wynosiła 4000° C. (t. j. 7212° F), upłynąć musiało nie 100 milionów ale co najmniej 9600 milionów lat. Gdybyśmy zaś wprowadzili te stałe, których używaliśmy wyżej (t. j. $k = 6253$ i t. d.), to otrzymalibyśmy jeszcze większą liczbę lat.

Te rezultaty, o ile silnie podrywają wynik rozumowań Kelvina, o tyle w niczem nie naruszają naszych założeń i rezultatów. Nasze wyniki zależą głównie od pola ΔA, od współczynników k i μ, od założeń co do początkowej temperatury zależą tylko pośrednio. Mianowicie hypotezy Kelvina ubocznie weszły do naszego rachunku pod postacią współczynnika

$$\frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}}$$

i tylko ten współczynnik powinien uledz pewnej modyfikacyi. Z rezultatów otrzymanych przez Perry'ego wynika, że t_2 i t_1 są wielkie wobec $t_2 - t_1$, że zatem współczynnikowi

$$\frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_2}}$$

należy przydać znaczną wartość blizką 2. Może nawet najlepiej byłoby przyjąć ten współczynnik = 2, co byłoby równoważne hypotezie, że od początku sylurskiej epoki aż do dziś gradient w powierzchownych warstwach prawie się nie zmienił [1]). Zresztą wszystko jak najlepiej się zgadza z naszemi założeniami. Jeżeli czasy t_2 i t_1 są duże wobec $t_2 - t_1$, to już w początku sylurskiej epoki powierzchnia bez deformacyi musiała znajdować się głęboko a także już w początku tej epoki miejsce najbardziej intensywnego oziębiania się i kurczenia musiało znajdować się głęboko w warstwach dobrze przewodzących ciepło. Można więc kłaść na k znaczne wartości, może większe nawet aniżeli te, które tu były przytoczone.

Swoją drogą należy pamiętać, że nasze rozumowania i wnioski nie zależą od rozumowań i wniosków Perry'ego, tylko zgadzają się z niemi. My tu nie robiliśmy i nie robimy żadnych hypotez co do

---

[1]) Trzeba tylko w takim razie podwoić wszystkie liczby poprzednio otrzymane na $t_2 - t_1$, a więc np. wziąć zamiast 486 milionów lat 972 miliony lat, zamiast 31 mil. 62 mil., zamiast 139 — 278 mil.

pierwotnego rozkładu temperatury, co do hypotetycznego momentu stwardnienia i t. d. Jeżeli w początku rozprawy posługiwaliśmy się niektóremi hypotezami Kelvina a teraz korzystaliśmy z Perry'ego, to były wtedy „working hypotheses" a teraz porównania. Nasze wnioski ostają się w swej sile bez pomocy hypotez Kelvina lub rozumowań Perry'ego. Zresztą skoro położymy, że $\frac{\sqrt{t_2} + \sqrt{t_1}}{\sqrt{t_3}} = 2$, to absolutnie oswobodzimy się od wpływu hypotez Kelvina.

Rozpatrzymy jeszcze konsekwencye hypotezy, że wnętrze ziemi jest ciekłe lub nawet gazowe, jak chce S. Arrhenius[1]). Przypuszcza on, że wnętrze ziemi jest w stanie gazowym, ale dzięki jednoczesnemu działaniu olbrzymich ciśnień i bardzo wysokiej temperatury gaz jest ogromnie zgęszczony a zarazem tak lepki, że wobec sił zewnętrznych zachowuje się tak, jak ciało sztywne, powiedzmy równie sztywne jak żelazo albo stal. Co do prądów konwekcyjnych, które zresztą w tak zagęszczonym gazie musiałyby być z konieczności bardzo słabe i powolne, to przyczyniałyby się tylko do przyspieszenia prądu ciepła, płynącego z wnętrza ziemi ku zewnętrznej skorupie.

Jakie są współczynniki rozszerzalności gazu pod ciśnieniami, wynoszącemi po kilkadziesiąt i kilkaset tysięcy atmosfer oraz w temperaturach, wynoszących po kilka lub kilkanaście tysięcy stopni C., tego naturalnie wiedzieć nie można. Ale załóżmy na chwilę, że są mniej więcej takie same, jak w temperaturach i pod ciśnieniami normalnemi. W takim razie należałoby przyjąć, że współczynniki rozszerzalności gazu są co najmniej sto razy większe, jak współczynnik 3μ O. Fishera. Mówimy o współczynniku 3μ, tj. o współczynniku objętościowym rozszerzalności, bo zazwyczaj dla gazów bywają podawane ich współczynniki rozszerzalności objętościowej. Stąd wypada, że we wzorze I niniejszego paragrafu trzebaby powiększyć μ przynajmniej sto razy.

Równie trudno powiedzieć coś określonego o współczynniku przewodnictwa k. Wiadomo, że pod zwyczajnemi ciśnieniami w zwykłych temperaturach przewodnictwo cieplne gazów jest znacznie mniejsze niż przewodnictwo ciał stałych, ale co się stanie z przewodnictwem gazu posiadającego gęstość żelaza, to trudno przewi-

[1]) Zur Physik des Vulcanismus. Geol. För. i Stockholm Förh. Tom XXII, str. 395—419.

dzieć. Być może, że taki gaz będzie równie dobrze przewodzić ciepło, jak ciała stałe. Wedle teoryi cynetycznej gazów w zwyczajnych warunkach przewodnictwo cieplne w gazach polega na wymianie cząsteczek między jedną warstwą gazu a drugą. Ale czyż można stosować te same pojęcia przewodnictwa do gazu równie gęstego jak żelazo.

Pozostawiając k Kelvina bez zmiany, a powiększając μ O. Fishera sto razy, otrzymalibyśmy wszędzie na $t_2 - t_1$ liczby sto razy mniejsze. Gdybyśmy jednak zamiast k Kelvina wzięli k mniej więcej takie, jak k dla cieczy, to okazałoby się, że k jest około dziesięć razy mniejsze niż k Kelvina i liczby na $(t_2 - t_1)$ byłyby tylko dziesięć razy większe aniżeli te, które otrzymaliśmy początkowo, używając współczynników Kelvina i Fishera, jednocześnie byłyby nawet trochę mniejsze niż te, które otrzymaliśmy, wprowadzając współczynnik k właściwy żelazu.

Powtarzamy raz jeszcze, że prądy konwekcyjne w gazie czy cieczy powinny tylko przyspieszać przenoszenie ciepła z wnętrza do zewnętrznej skorupy.

Nie będziemy dłużej się zastanawiać nad hypotezą ciekłego lub gazowego wnętrza, bo nie znając współczynników rozszerzalności i przewodnictwa gazów w bardzo wysokich temperaturach i ciśnieniach, musimy obracać się wśród samych dowolnych hypotez.

Nim zakończę tę rozprawę, chcę zwrócić uwagę na pewną okoliczność, która wyłoniła się sama przez się w toku rozprawy.

W II-gim paragrafie założyliśmy, że zapadanie się pewnych części skorupy może jednocześnie w innych okolicach wywołać pewne kontrakcyjne odkształcenia n. p. fałdy. Podaliśmy nawet metodę, zapomocą której można przybliżenie obliczyć skutek sprawiony przez zapadnięcie się części skorupy o polu α do głębokości p. Metoda ta jest zresztą taka, że może dać raczej nazbyt wielkie niż nazbyt małe rezultaty. Tymczasem okazało się, że nawet zapadnięcie się tak wielkiej części skorupy, jak pole zajęte przez wszystkie morza i oceany do głębokości 4·385 kilometrów, sprawiłoby w pozostałej części skorupy dość nieznaczne (stosunkowo) skurczenie. Mianowicie okazało się, że pole stracone przez resztę skorupy wyniosłoby tylko około 510.000 km^2, t. j. mniej więcej tyle, co pole zajęte przez Hiszpanią. Załóżmy, że od początku sylurskiej epoki aż do dzisiejszej takie zapadanie się po-

wtórzyło się dziesięć razy [1]). Wtedy skurczenie skorupy, spowodowane przez zapadliny wyniosłoby około pięciu milionów kilometrów kwadratowych. Nie można powiedzieć, aby to było bardzo dużo. Wątpię jednak, czy można twierdzić, że od początku epoki sylurskiej aż do dzisiejszych czasów oceaniczne zagłębienia tworzyły się ponownie dziesięć razy.

[1]) Naturalnie mówię to dla przykładu. Ani mi przez myśl nie przeszło stawiać hypotezę jakichś nadzwyczajnych katastrof. Chodzi tu o częściowe powolne zapadanie się.

MARCO BENEVENTANO, KOPERNIK, WAPOWSKI,

a najstarsza karta geograficzna Polski.

NAPISAŁ

L. A. BIRKENMAJER.

(Z dwiema rycinami w tekscie i kartą geograficzną).

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału matem.-przyrodn. dnia 4. lutego 1901. r.

Posiadamy wogóle bardzo niewiele zupełnie pewnych wiadomości, odnoszących się do pobytu Kopernika w Italii, gdzie spędził on co najmniej ośm lat swego życia. Jeszcze mniej umiemy powiedzieć o naukowych jego stosunkach osobistych z tamtejszymi uczonymi. Oprócz jednej jedynej osobistości, mianowicie astronoma bolońskiego, Dominika Maryi Novara, o którym już z dawna wiadomo było na pewne, że z Kopernikiem bliżej obcował i razem z nim obserwował, nie dawała się dotąd wskazać żadna inna tego rodzaju osobistość. Znajdujemy wprawdzie w niektórych biografiach sławnego astronoma twierdzenia, jakoby m. i. hellenista boloński Antonio Urceo, zwany Codro, dalej matematyk tamtejszy, Scipio Ferro, albo też znany humanista Filippo Beroaldo starszy, w Padwie zaś dość głośny później astronom i lekarz Girolamo Fracastoro, mieli znać się z Kopernikiem — wszelako mniemania te nie są uzasadnione. I tak, co do trzech ostatnich z pośród tych uczonych, domysł biografów o istnieniu stosunków ich z Kopernikiem zasadza się jedynie na równoczesności pobytu naszego astronoma z nimi, czy to w Bolonii, czy też w Padwie; co zaś do hellenisty Urceo, opiera się ów domysł na argumentach mało prawdopodobnych, albo nawet wręcz błędnych[1]).

[1]) Profesora Domenico Berti i Dra Carlo Malagola. Zob. naszą książkę *Mikołaj Kopernik*, Część I, Studya i materyały, Kraków 1900, str. 99. i nast.

Wobec tego niedostatku bezpośrednich tradycyj historycznych, warto zwrócić uwagę na pewną osobistość, biografom Kopernika dotąd zgoła nieznaną, o której twierdzić mogę niemal stanowczo, że pozostawała z naszym astronomem w blizkich stosunkach podczas pobytu jego w Italii. Uczonym tym jest zakonnik celestyniański, Marcus de Benevento, filozof, matematyk, geograf, astronom.

W historyi nauk matematycznych nazwisko to jest — z uszczerbkiem dla historyi — prawie nieznane. Twierdząc to, pozostawiamy na uboczu znajomość i stosunki Marka z Kopernikiem, choć mimowoli przychodzi tu na myśl Dominik Marya, który — gdyby nie jego obcowanie z ostatnim — nie znalazłby z wszelką pewnością w dziejach tych nauk tego zaszczytnego, jakie ma, miejsca. Pomijamy to zaś na razie rozmyślnie, aby wspomnianą okolicznością nie mącić sobie sprawiedliwego o Marku sądu. Dowiedzioną bowiem jest rzeczą, że zainteresowanie się historyka pewną drugorzędną osobistością bywa zazwyczaj następstwem zbliżenia się do niej innej, a mniej zwykłej postaci. Tem bardziej więc owa świetlana glorya, otaczająca skronie wielkich i wyjątkowych ludzi, może niekiedy wywołać jasny, a przecież fałszywy odblask na takich podrzędnych osobistościach, których całą zasługą to chyba, iż znalazły się chwilowo i jakby trafem, na tej samej ścieżce życia. Szczegóły, które przytoczymy, zaświadczą jednak, iż Marco Beneventano zasługuje na lepsze niż dotąd miejsce w historyi wiedzy, że zasługiwałby na nie nawet i wówczas, gdyby te same szczegóły — w związku z innymi jeszcze — nie świadczyły zarazem o blizkich jego z Kopernikiem stosunkach.

Zamiarem naszym w pracy niniejszej jest wprowadzić niejako na scenę tego nowego aktora w sprawach życia i myśli sławnego astronoma, przedstawić go po raz pierwszy czytelnikom znającym dzisiejszy stan regestów odnoszących się do Kopernika. Skutkiem tego wstrzymamy się na razie od szczegółowego rozbioru pism Beneventana, zaniechamy porównawczych dochodzeń pomysłów jego w astronomii z pomysłami autora Revolutionum, a ograniczymy się jedynie do zwięzłego przytoczenia szczegółów życia i naukowej działalności Marka, do powiązania ich z różnymi szczegółami życia Kopernika, tudzież do zestawienia dość licznych dokumentów historycznych. Radzibyśmy w ten sposób obudzić zainteresowanie się postacią tego uczonego i rzucić podstawy, któreby umożebniły badaczom dalsze co do niego poszukiwania. Marek z Beneventu po-

zostawał bowiem, jak zobaczymy, w ściślejszych stosunkach także z kolegą i przyjacielem Kopernika, Bernardem Wapowskim, co więcej: nazwisko tego zakonnika związane jest trwale z powstaniem najstarszej, znanej dotąd, karty geograficznej Polski.

— — ——·——

Od dawna już zastanawiał nas osobliwszy błąd logiczny, jaki przez kilka stuleci z rzędu utrzymywał się uporczywie w interpretacyi pewnych szczegółów średniowiecznej teoryi precessyi. Teorya ta, acz mylna pod względem foronomicznym, jest mimo to prawdziwa jako fikcya geometryczna, mająca zdać sprawę z rzeczywistych — i domniemanych — zjawisk cofania się punktów równonocnych. Była ona wytworem, lubo niezupełnie oryginalnym, twórców astronomicznych Tablic Alfonsa X, króla Kastylii, powstałych w XIII-tem stuleciu, a z punktu widzenia matematycznego należała do najdowcipniejszych bądź co bądź pomysłów, na jakie astronomia wieków średnich zdobyć się potrafiła. Okoliczności, które niebawem przytoczę, sprawiły, że nawet geometryczna istota tej, dynamicznie błędnej teoryi była przez ogół astronomów fałszywie rozumiana i że taką kalekę przystosowywano do rzeczywistych zjawisk na niebie.

Z chwilą, w której genialny filozof frauenburgski zaliczył ziemię po raz pierwszy między planety, runęła, musiała runąć, także i starodawna teorya precessyi. Obydwa te wydarzenia naukowe pozostają ze sobą w tak ścisłym związku przyczynowym, że drugie z nich musiało być już tylko nieuniknionem następstwem pierwszego[1]). Nie wiemy, czy kto zwrócił już uwagę na wspomniany tu związek, zdolny (bardziej niż którakolwiek inna okoliczność) do wyświe-

[1]) Uzasadniam to jak najkrócej. W starej teoryi precessyi punkt równonocy wiosennej, od którego liczą się długości uranograficzne, był nieruchomym, a wiekowy wzrost tych długości — jednaki dla wszystkich ciał niebieskich — był tłómaczony powolnym obrotem całego firmamentu około prostej nachylonej pod kątem 23½ stopni (okrągło) do nieruchomej osi świata. Kopernik nadawszy raz ziemi ruch doroczny około słońca, uruchomił tem samem jej oś, a więc także i prostopadłą do niej płaszczyznę równika, który skutkiem tego przecina się u niego z ekliptyką nie w stałych, ale w ruchomych punktach równonocnych. Wyobrażał on sobie bowiem (na co są liczne w dziele jego świadectwa), że oś ziemi jest stale, niejako zapomocą sztywnego drążka, spojona z prostą łączącą środki ziemi i słońca, że więc skutkiem dorocznego ruchu ziemi oś jej opisuje pobocznicę kołowego stożka prostego, którego oś jest prostopadłą do ekliptyki. Wynikłą stąd trudność wyjaśnienia peryodycznej zmienności pór roku i prawie niezmiennych

tlenia pochodu twórczej myśli Kopernika, zwłaszcza, co najciekawsze, w pierwotnych jej fazach. Dwie w tej mierze uwagi musimy podkreślić. To nasamprzód, że wypowiedziane przed chwilą twierdzenie nie daje się odwrócić, t. j. że odrzucenie przez Kopernika, z jakichkolwiek powodów, starej teoryi precessyi, nie musiało jeszcze pociągnąć za sobą dorocznego uruchomienia ziemi, a więc odkrycia podstawy heliocentrycznego układu świata; a to powtóre, że zasadnicza myśl tego systemu musiała być wcześniejszą od usiłowań Kopernika, związanych w jakikolwiek sposób z zamiarem przeinaczenia dawnej teoryi precessyi.

Rzecz dla badacza jest ciekawszą, a dla sprawy ważniejszą, aniżeliby to się mogło na pozór wydawać. O porze, w której wielki astronom po raz pierwszy wpadł na pomysł swego odkrycia, tudzież okolicznościach, wśród których to nastąpiło, nie umiał dotychczasowy biograf nic pewniejszego orzec: pod tym względem, jakby na potwierdzenie sentencyi *In dubiis libertas,* istnieje u biografów znaczna różnica, nie tyle zdań, jak domysłów. Szereg okoliczności, na które nie zwrócono uwagi poprzednio, wspólnie z kilkoma faktami, które niedawno temu wydobyliśmy na jaw[1]), zniewalają do przeniesienia rzeczonej pory na młodsze lata życia Kopernika, na czasy wcześniejsze aniżeli to pospolicie się utrzymuje, wszelako nie determinują one tej epoki dokładniej. Z pewnością wynika stamtąd tyle jednak, że pora ta była stanowczo wcześniejszą od r. 1506, wcześniejszą nawet od 1504 i że Kopernik świadom był owej kapitalnej myśli przynajmniej już podczas pobytu swego w Bolonii. Te same

---

w ciągu roku położeń gwiazd stałych względem równika, tłómaczy Kopernik trzecim ruchem ziemi (fikcyjnym), t. zw. *motus declinationis;* za jego to sprawą oś ziemi, a więc i równik, otrzymuje znowu kierunek prawie — ale nie całkiem — równoległy do pierwotnego. To, czego nie dostaje do zupełnej równoległości, jest właśnie precessyą w teoryi Kopernika. Równoległe przenoszenie się osi ziemi w przestrzeni świata, to zrozumiałe nam dzisiaj następstwo bezwładności materyi (Newton), było Kopernikowi rzeczą jeszcze nieznaną: inaczej bowiem nie byłby on wprowadzał owego »motus declinationis«. Dawna teorya precessyi z jej nieruchomymi punktami równonocnymi nie mogła więc ani chwili ostać się w myśli Kopernika, odkąd przyjął roczny ruch ziemi, a jakiekolwiek jego usiłowanie, zmierzające do przeinaczenia tej starej teoryi i zdradzające świadomość ruchomości owych punktów byłoby świadectwem, że zasadnicza myśl ruchu dorocznego ziemi była mu wówczas już znaną.

[1]) Zob. naszą pracę: *Mikołaj Kopernik,* Część I. Kraków 1900, rozdziały I—III, VI i VII.

fakta i szczegóły pozwoliły nam rzucić cokolwiek światła nietylko na ową porę, ale zarazem i na okoliczności towarzyszące genezie wielkiego odkrycia. Jedno i drugie ustalić lepiej aniżeli dotychczas, mroczne te sprawy choćby jednym promykiem więcej rozświetlić, wydaje się nam zadaniem dość ważnem i godnem wszelkiego trudu. Otóż właśnie momenta, które przywiedliśmy poprzednio, obiecują dać w tej mierze cośkolwiek nowego, a tyle pożądanego światła. Gdyby bowiem powiodło się wykryć epokę, w której Kopernik począł rozmyślać nad konstrukcyą nowej, t. j. późniejszej własnej teoryi precessyi, albo też podać czas, w którym wykonał pierwsze obserwacye do tego celu skierowane, a chociażby tylko dojść pory, w której jakkolwiek odstąpił od panującej wszechwładnie interpretacyi Alfonsyńskiej teoryi precessyi, byłoby to nieomylną oznaką, że przedtem już wziął był on rozbrat stanowczy z geocentrycznym systemem. Tę właśnie porę odstępstwa jego od starej precessyjnej doktryny zdradzą nam szczegóły, jakie niebawem przytoczymy, a wskażą ją z tak wysokim stopniem prawdopodobieństwa, jaki tylko możliwym bywa w tego rodzaju kwestyach.

Rad byłbym ominąć tutaj bardziej szczegółowe wywody astronomiczne, ale istota rzeczy nie zezwala na to; głównym jej bowiem nerwem jest właśnie wspomniany już wyżej błąd logiczny, geometryczny, popełniony swojego czasu w interpretacyi tej części Tablic Alfonsa, które odpowiadają zjawiskom precessyi. Wyłuszczę jednak sprawę, jak tylko się da najtreściwiej.

Tablice te powstały w r. 1251 przez pracę zbiorową kilku, czy nawet kilkunastu astronomów arabskich i żydowskich, powołanych do obliczenia przez Alfonsa X-go, króla Kastylii. Powodem tego przedsięwzięcia była okoliczność, że tablice znajdujące się w Almageście Klaudyusza Ptolemeusza (2-gi wiek naszej ery) przestały być już od dawna w zgodzie z niebem. Drobne zrazu różnice narosły przez jedenaście wieków do rozmiarów tak znacznych, że obrachowane zapomocą nich miejsca ciał niebieskich odstępowały w XIII-tym wieku od miejsc prawdziwych o kilka stopni, niekiedy nawet o kilkanaście. Stało się oczywistem, że starożytna doktryna astronomiczna zawiera jakieś niedokładności, że nie może się ona ostać dłużej bez wprowadzenia tam pewnych zmian ilościowych, czy nawet jakościowych. Stosowało się to przedewszystkiem do zjawisk precessyi, znanych w przeciągu całego średniowiecza pod nazwą „ruchu ósmej sfery“, t. j. sfery gwiazd stałych.

Pozorny ten ruch uważany był aż do czasów Kopernika za rzeczywisty; aby go wytłómaczyć foronomicznie, wprowadzono do geocentrycznej machiny nową sferę, licząc od ziemi dziewiątą. Objęła ona rolę dawnej sfery ósmej, t. j. miała obrotem swym dokoła osi świata zdawać sprawę ze zjawisk wschodu i zachodu wszystkich ciał niebieskich, a więc zjawisk dokonywających się w przeciągu jednej doby. Sfera ósma umieszczona wewnątrz dziewiątej, odbywała w tym mechanizmie ruch bardzo leniwy, dokoła prostej, łączącej obydwa bieguny ekliptyki, nachylonej do osi świata pod kątem $23^0\,51'$, równym ówczesnemu pochyleniu ekliptyki do równika. Ptolemeusz porównawszy własne obserwacye gwiazd stałych z dostrzeżeniami kilku astronomów dawniejszych, głównie Hipparcha, wyprowadził stąd wniosek, iż ruch ów odbywa się ustawicznie z zachodu na wschód, z chyżością jednego stopnia w jednem stuleciu, że więc cały obrót sfery ósmej, inaczej firmamentu, dokonywa się w przeciągu 36-ciu tysięcy lat. Nie dość na tem. Inne znów obserwacye, naturalnie bardzo niedokładne, przekonały Ptolomeusza, że punkty odziemne *(apogaea, auges)* tak słońca, jakoteż planet, od czasów Hipparcha nie zmieniły stanowisk swych względem gwiazd stałych. Stąd wyprowadził on wniosek, nazbyt pochopny, że punkty te są wiekuiście nieruchome na sferze ósmej, że więc prócz ruchu precessyjnego, wspólnego wszystkim gwiazdom stałym, a jednakowego dla wszystkich, nie posiadają owe punkty odziemne żadnego już ruchu więcej.

Tymczasem dostrzeżenia wykonane w epoce arabskiej postawiły ówczesnych astronomów wobec dziwnych wyników obserwacyjnych. Pod ich naciskiem nie mogły się dłużej ostać Hipparchowsko-Ptolemeuszowe wyobrażenia o ruchu precessyjnym i domagały się ich zmiany zarówno jakościowej, jak ilościowej. Na to samo wpłynęły także i dawne — wcześniejszej kulturze greckiej nieznane, a później dopiero wydobyte na jaw dostrzeżenia czy spekulacye astronomiczne Hindów. O jednem i drugiem musimy wspomnieć tutaj, chociażby jak najpobieżniej.

Starsze z dostrzeżeń tych, nieznane dziś w szczegółach i niepewnego pochodzenia — podobno przez Hindusów wykonane — zdawały się świadczyć, że ruch ów nie zawsze w tę samą odbywa się stronę, że chyżość jego jest zmienną, że gwiazdy stałe, zachowując niezmiennie położenia wzajemne, poruszają się względem ekwinokcyów czas jakiś z zachodu na wschód, następnie przez

kilka wieków ze wschodu na zachód, ażeby później dawny kierunek ruchu znowu odzyskać. Tak powstała doktryna wahadłowego rzekomo ruchu sfery ósmej, przypisywana przez historyków astronomii zazwyczaj Sabijczykowi Thâbit ben Korrâh (Thebit filius Chorae), pomimo że astronom ten (żyjący w IX-tym wieku naszej ery) nie przyznaje się do jej autorstwa, lecz owszem wyraźnie powiada, że wyobrażenia te, tudzież wyłożoną przez siebie foronomię tego domniemanego ruchu wahadłowego przejął od Hindusów. Wówczas to zjawiło się po raz pierwszy w astronomii pojęcie dwóch ekliptyk: nieruchomej, czyli należącej do sfery dziewiątej, nachylonej do równika pod kątem niezmiennym, tudzież ekliptyki ruchomej, będącej jednem z wielkich kół sfery ósmej, zamykającej tak z ekliptyką stałą, jakoteż z równikiem kąt zmienny z czasem, mogący się jednak zmieniać tylko w ciasnym obrębie. Dowcipny, dokładnie w szczegółach nam znany mechanizm, jaki w tym celu obmyślano, zdawał sprawę nietylko z owego rzekomo wahadłowego ruchu wszystkich gwiazd stałych, ale także z niestałości kąta pomiędzy ekliptyką a równikiem, z niewątpliwego więc faktu przyrody, który lubo tak wcześnie wykryty, miał czekać jeszcze przeszło dziewięć stuleci na dokładniejsze zbadanie. Z tem wszystkiem zdania ówczesnych astronomów co do jakości ruchu sfery ósmej były podzielone; Thâbitowska teorya »trepidacyi« znalazła, nawet pomiędzy arabskimi astronomami, tylko niewielu wyznawców, inni pozostali albo całkiem wiernymi zwolennikami wyobrażeń złożonych w Almagescie, albo też pod naciskiem innych znowu dostrzeżeń stanęli na stanowisku pośredniem. Trwając w przekonaniu, że ruch tej sfery odbywa się niezmiennie z zachodu na wschód, tem samem odrzucali więc doktrynę trepidacyi, ale zarazem nie godząc się na Ptolemeuszową chyżość ruchu precessyjnego (1° w stu latach) przyjmowali ją — i słusznie — nieporównanie większą. Do nich należał m. i. najznakomitszy z wcześniejszych astronomów arabskich, Thâbitowi prawie współczesny, Mohammed ibn Dżeber al-Bathâni, znany w średniowieczu pod zlatynizowaną nazwą Albategnius.

Jest rzeczą godną uwagi, że ilościowe to sprostowanie Ptolemeuszowego mniemania miało swe źródło właśnie w błędnej asercyi aleksandryjskiego uczonego, tej mianowicie, iż miejsca punktów odziemnych słońca i planet są nieruchome względem gwiazd stałych, że więc one same są jakoby gwiazdami stałemi. Nie odstąpił Albategni w tej mierze od Almagestu, a przekonawszy się z własnych

obserwacyi, że punkt odziemny słońca przeniósł się od czasów Ptolemeusza o kilkanaście stopni bardziej na wschód, licząc od równonocy wiosennej, złożył cały ten ruch wyłącznie na karb precessyi i wyprowadził stąd chyżość jednostajnego, a zawsze w jedną stronę skierowanego obrotu sfery ósmej równą 1° już w 70-ciu latach, znacznie zbliżoną do rzeczywistej (1° w 71·7 latach). Thâbitowska doktryna o trepidacyi wydawała mu się nie do pogodzenia z temi obserwacyami; według niej bowiem musiałby punkt odziemny słońca znaleźć się znacznie bliżej punktu równonocnego, aniżeli z dostrzeżeń jego wynikało. Jednem z następstw tych dedukcyj było przeinaczenie Ptolemeuszowej długości roku zwrotnikowego, a mianowicie pomniejszenie przyjętej w Almagescie na tę długość wartości, ale zarazem sankcya dawnego wyobrażenia, jakoby długość ta była wiekuiście niezmienną. Było to assercyą wprost przeciwną teoryi Thâbita — w tem miejscu prawdziwej. Według niej bowiem rok zwrotnikowy nie jest ilością niezmienną, jest więc nieodpowiednią jednostką pomiaru czasu. Do tego to celu sposobnym jest — według Thâbita — jedynie rok gwiazdowy: długość jego podaje astronom Sabijski z bardzo znaczną i wręcz zadziwiającą nas dzisiaj dokładnością.

Ale doktryna trepidacyi, pomimo ciosu jaki jej zadał Albategni, miała żyć jeszcze długo, a nawet niebawem odżyć w kształtach pełniejszych i wykwitniejszych. W niespełna dwa wieki później toledański astronom Ibrahim Abrusakh al Zârkali, zwany pospolicie Arzahel, gorliwy obserwator i bystry teoretyk, wykonał znaczną ilość (podobno przeszło sto) dostrzeżeń słońca w zamiarze rozjaśnienia zawsze jeszcze spornej kwestyi ruchomości albo nieruchomości apogeum słonecznego, czy to względem ekwinokcyów, czy też względem gwiazd stałych. Znalazł, że stanowisko tej absydy względem punktu równonocnego pomknęło wprawdzie znacznie na wschód od czasów Ptolemeusza — oczywiście skutkiem precessyi — że jednak w porównaniu z miejscem naznaczonem jej przez Albategniego leżało podówczas na zachód. Rezultat ten był zupełnie sprzeczny z przewidywaniem ostatniego, z tem mianowicie, jakoby punkt odziemny podzielać miał tylko ów ruch sfery ósmej, obracającej się ciągle w tę samą stronę, na wschód, ze stałą chyżością jednego stopnia na siedmdziesiąt lat. Arzahel był, zdaje się, bliżej aniżeli kto inny w średniowieczu, wydobycia prawdy z tego zamętu sprzeczności, niedokładności dostrzeżeń i błędów rozumowania, skoro

z owego zdradzonego obserwacyami ruchu absydy próbował oddzielić część rzeczywistą, t. j. gwiazdowy ruch tego punktu, od części tylko pozornej a znacznie większej, będącej wyłącznie następstwem precessyi. Świadczy o tem ten jego pomysł, który (mówiąc nawiasem) miał później za pośrednictwem jednego z pism Regiomontana[1]) wywrzeć na Kopernika wpływ znaczny: pomysł, aby zapomocą dodatkowego kółka wewnątrz orbity słońca w systemie geocentrycznym pogodzić te wszystkie sprzeczności. Nie wiadomo, czy Arzahel wykonał ten zamiar, faktem jest jednak, że ostatecznie powrócił on do doktryny trepidacyi, której żarliwym był zwolennikiem, lubo w postaci już nieco odmiennej od Thâbitowskiej. Szczegóły tego odstępstwa niedokładnie są znane, zdaje się wszakże, iż prócz wprowadzenia owego dodatkowego kółka, zmienił on również sam okres trepidacyi, jakoteż wielkość amplitudy chwiania się ósmej sfery na obie strony.

Już z tego pospiesznego przeglądu daje się powziąć wyobrażenie o tym zamęcie, jaki panował w teoryi precessyi podczas epoki arabskiej. Należy pamiętać, że w XI-tem i XII-tem stuleciu wszystkie te cztery sprzeczne doktryny: Ptolemeusza, Thâbita, Albategniego i Arzahela były o b o k s i e b i e w obiegu. Każda z nich była mniej albo więcej błędną, jeżeli nie jakościowo, to ilościowo; w każdej z nich wszelako była także jakaś część prawdy. Gdyby tak w wieku XII-tym albo XIII-tym znalazł się był bystrzejszy nieco eklektyk, któryby z każdej umiał wybrać część zdrową, a pozostałe mrzonki odrzucić, o ileż raźniej musiałby postępować proces wyjaśniania się pojęć o prawdziwej budowie świata? O ileż ułatwionem byłoby przez to dzieło myśli Kopernika! Nie znalazł się jednak nikt taki. Owszem, zamiast uchwycenia tych cząstek prawdy, jakie zawierały wspomniane wyżej cztery doktryny, wyprodukował XIII-ty wiek piątą z kolei, eklektyczną wprawdzie, ale najnieszczęśliwiej z tamtych ulepioną doktrynę precessyi. Dziwaczny ten płód spekulacyjnego ducha Arabów i Żydów, nadanym mu przez twórców urokiem rzekomej nowości, a zarazem pewną tajemniczością zaciążył złowrogo nad losami astronomii w stuleciach następnych; sprawę niejasną jeszcze bardziej zaciemnił. Były to wspomniane przez nas już wy-

[1]) Epitome in Almagestum Cl. Ptolomaei, Venetiis 1496; zob. pracę naszą: *Mikołaj Kopernik*, Część I, str. 170. i 174.—176.

żej Tablice astronomiczne króla Alfonsa, a w szczególności ta ich część, która odpowiada zjawiskom precessyi.

Przeznaczeniem ich było, jak i wszystkich tego rodzaju tablic, dostarczenie rachującemu astronomowi dogodnego aparatu do znajdowania położeń ciał niebieskich w każdej oznaczonej chwili. Stosownie do tego celu składały się one z dwóch części: z właściwych tablic zapełnionych mnóstwem liczb, tudzież z kanonów, które uczyły posługiwać się tablicami. Oczekiwalibyśmy od tych kanonów jeszcze czegoś więcej, a mianowicie wyłuszczenia, na jakich to matematycznych i astronomicznych zasadach oparto konstrukcyę tablic, różnych wielorako od znajdujących się w Almagescie. Takiego objaśnienia szukałbyś jednak napróżno w rzeczonych Tablicach. Zachowują one pod tym względem głębokie milczenie i otoczyły się w ten sposób tajemniczością, o której wspomnieliśmy już poprzednio.

Znaczna część tego »sekretu« Tablic Alfonsyńskich dała się już w średniowieczu wykryć przez porównanie ich z Almagestem. Pokazało się mianowicie, że różnice ich od Tablic Ptolemeusza powstały skutkiem wprowadzenia tam mniej albo więcej znacznych zmian parametrów takich, jak średnie obiegi, miejsca absyd, epoki (t. zw. »radices«), mimośrody i t. p., najczęściej bez naruszania w czemkolwiek jakościowego urządzenia całej machiny geocentrycznej. Były to więc zmiany, a raczej poprawki (rzeczywiste lub domniemane), mające polepszyć zgodność rachunku ze zjawiskami na niebie. Nie wszystkie jednakże części Tablic Alfonsa dawały się w ten sposób objaśnić. Znajdowały się między niemi także i takie, nad których pochodzeniem nawet taki Regiomontanus, najznakomitszy średnich wieków astronom, łamał sobie głowę napróżno, których niezrozumiała geneza dała w XIV-tem, XV-tem i jeszcze w XVI-tem stuleciu sposobność do spisywania licznych na temat ten komentarzów, a która skutkiem tego stała się źródłem polemiki i sporów gorących. Do spornych tych kwestyj należała w pierwszym rzędzie właśnie interpretacya Alfonsyńskich tablic precessyi.

Wchodzić tu w szczegóły tego długotrwałego sporu nie mamy zamiaru, ani potrzeby. Wystarczy wymienić nazwiska głównych w tej sprawie rzeczników i kardynalny punkt, około którego obracała się sporna sprawa.

Co do pierwszego, to począwszy od drugiej połowy XIII-go

stulecia nie było, rzec można, żadnego nieco wybitniejszego astronoma, któryby publicznie w tej mierze głosu nie zabrał: wszakżeż rozprawia o tem już współczesny Alfonsowi X-mu, osławiony jako astrolog, Ciecho d'Ascoli, usiłując przeniknąć tajemnicę owych precessyjnych tablic. W XIV-tym wieku pisali o tem samem Joannes de Lineriis, Joannes Danckonis, Nicolaus Oresme, Henricus de Hassia i inni, główną wszelako pod tym względem zasługę — jeżeli to można tak nazwać — położył dopiero Jerzy Peurbach († 1462). On to w swych *Theoricae novae planetarum* lepiej niż wszyscy jego poprzednicy wyrozumiał tę osobliwszą maszyneryę foronomiczną, na której (zataiwszy jej urządzenie) twórcy Tablic Alfonsa oparli część ich normującą zawikłany ruch sfery ósmej. Była to kombinacya dwóch doktryn dawniejszych, Ptolemeuszowej i Thâbitowskiej. Sfera ta w myśl twórców Tablic Alfonsa otrzymała (oprócz dziennego) dwa naraz ruchy: bardzo leniwy, statecznie z zachodu na wschód odbywający się obrót w przeciągu 49-ciu tysięcy lat, a równocześnie drugi chwiejący się dokoła innej znów osi w przeciągu 7-miu tysięcy lat okrągło. Odgadł Peurbach trafnie także i inne jeszcze doktryny tej szczegóły — ale nie wszystkie. Co więcej, interpretacya jego, lubo dość blizka już prawdy, zawierała w sobie geometryczny błąd, niedostrzeżony przez współczesnych, a nadto zbyła milczeniem inny znów punkt owej doktryny, bardzo wątpliwy i niejasny. Ten to punkt właśnie stał się kością niezgody pomiędzy astronomami z końca XV-go i pierwszej połowy XVI-go stulecia. Chodziło przedewszystkiem o to, jak też należy rozumieć uranograficzne długości figurujące w Tablicach Alfonsa, a mianowicie skąd je liczyć: czy od nieruchomego przecięcia się równika z ekliptyką sfery dziewiątej, czyli też od zmiennego przecięcia się tej samej płaszczyzny z ruchomą ekliptyką sfery ósmej? Tu właśnie zdania astronomów były podzielone. Większość ich wyczytywała w Peurbachu — czego tam jednak niema — że należy tu przyjąć pierwszą interpretacyę; inni, a było ich znacznie mniej, na podstawie tych samych jego wywodów utrzymywali to samo o drugiej. Pośredniej, ugodowej drogi nie było w tym razie: z dwóch alternatyw jedna musiała być nieprawdziwą. Która? — Którzy z wojujących tu astronomów mieli racyę?

Leży przed nami obfita literatura tej spornej kwestyi astronomicznej, a w niej chaos wyobrażeń i twierdzeń, niekiedy prawdziwych, przeważnie błędnych. Wyczytujemy tam z zadziwieniem

przeróżne argumenta *pro* i *contra*, niczego jednak w istocie nie dowodzące. Zdumienie nasze wzrasta, jeżeli udamy się do źródła, do precessyjnych Tablic Alfonsa i z nich jedynie, bez uciekania się do przypuszczeń niepewnych, postaramy się wytworzyć sobie wyobrażenie jaśniejsze o całej tej sprawie. Wynik krytycznego takiego rozbioru, jest wielce nauczającym. Obie strony wyszły z błędnej, powagą Peurbacha sankcyonowanej interpretacyi jednej części precessyjnych tablic Alfonsa; obie oparły się na — widocznym dzisiaj — błędzie Peurbacha, błędzie logicznym, geometrycznym. Większość uczonych ówczesnych, rozumując zresztą poprawnie, musiała skutkiem tego błędu dojść do nieprawdy; mniejszości zaś, popełniającej jednak w rozumowaniu inne znowu pomyłki, zdarzyło się to prawie przypadkiem, że pomimo owego utajonego błędu, znalazła prawdziwą interpretacyę. Z winy owych pomyłek, przeciwnikom widocznych i przez nich przedrwiwanych, nie mogła oczywiście mniejszość przekonać oponentów o poprawności konkluzyi wynikłej z osobliwszej gry kilku błędów. Niewidocznem źródłem kontrowersyi, o której mówimy, była sprzeczność, w jaką Peurbach popadł z sobą samym, czego jednak nikt — zdaje się — nie przeczuwał. Wykrycie tego błędu przez kogokolwiek z ówczesnych musiałoby bowiem, jak łatwo zobaczyć [1]), natychmiast rozstrzygnąć, która z owych dwóch alternatyw jest prawdziwą, uczynić bezprzedmiotowym dalszy spór astronomów. Czyż więc istotnie nie znalazł się żaden bystrzejszy uczony, któryby błąd ów wykrył, a przez to w sam rdzeń spornej kwestyi ugodził? Otóż znalazł się taki, a dodajmy, bądź co bądź dosyć odważny, aby sam jeden nietylko wystąpić przeciwko mniemaniu wielu współczesnych, ale zarazem targnąć się — tutaj nie bezpodstawnie — na powagę sławionego chórem astronoma wiedeńskiego. Uczonym tym był właśnie nasz Marek z Benewentu.

Ten szczegół o nim był nam wcześniej od innych znanym i on to, acz zaczerpnięty z drugiej dopiero ręki, a mianowicie z kilku wzmianek Erazma Reinholda (1511—1553), wzbudził nasamprzód zainteresowanie się nasze tą postacią [2]). W miarę przybywania innych o nim szczegółów, przeważnie z trudem zdobytych, musiał interes ten coraz bardziej wzrastać. Nastąpiło to zwłaszcza od chwili,

[1]) Zob. Dodatek III. na końcu tej pracy.

[2]) Zob. Dodatek I B, na końcu niniejszej pracy.

kiedy dostrzegliśmy po raz pierwszy powinowactwo wyobrażeń jego o Alfonsyńskiej doktrynie precessyi z teoryą tych samych zjawisk u Kopernika, a równocześnie spostrzegliśmy z zadowoleniem, że Jerzy Joachim Rhetyk, ów *viva vox* Kopernika, wymienia nazwisko Beneventana w swojej Narracyi i to właśnie w związku z tą samą teoryą [1]).

Powinowactwo zaś, o którem tu mowa, tyczy się okoliczności wcale nie błahej. Wszystkie teorye precessyi, jakie przed Kopernikiem istniały, uważały cały ruch sfery ósmej za rzeczywisty, a punkt równonocy wiosennej za nieruchomy: u Kopernika sprawa się ma, jak wiadomo, odwrotnie. Otóż Beneventanus w interpretacyi swej tablic Alfonsa — postawił krok znaczny od starej doktryny ku tym wyobrażeniom jedynie prawdziwym, jakie w tej mierze mają Revolutiones: uruchomił, przynajmniej częściowo, punkt równonocny. Cennej tej informacyi dostarczyły nam urywkowe wzmianki Reinholda o Marku wpierw jeszcze, zanim zdołaliśmy dotrzeć do oryginalnych pism jego, do druków, które są dzisiaj niezmierną rzadkością bibliograficzną. Wielce charakterystycznym jest tutaj szczegół, że Reinhold, (* 1511 † 1553) o połowę stulecia późniejszy od Marka, jeden z najoświeceńszych astronomów XVI-go wieku, wzdryga się przed tą śmielszą myślą Beneventana, a pomysł ten jego zowie z przekąsem «φαντασία». Tak trudno więc było, nawet najwykształceńszym znawcom sztuki gwiazdziarskiej, wziąć rozbrat, choćby częściowy tylko, z starodawnemi mniemaniami i wyobrażeniami; tak trudno było oswoić się z rzuconą tą myślą, w połowie prawdziwą, że nietylko firmament jest ruchomy, ale może także i sam punkt równonocny. Czyż nie narzucał się tu sam przez się domysł nietylko ponętny, ale i wielce prawdopodobny, że między pomysłem Beneventana a teoryą precessyi Kopernika, istnieje jakaś filiacya, że owa φαντασία Marka była niejako pomostem, po którym wielki astronom myślą swą przeszedł od starej fałszywej doktryny szkolnej, od nieruchomości ekwinokcyów, do ostatecznego i zupełnego ich uruchomienia? Z postępem kwerend, nie bezowocnych, domysł nasz nabierał stopniowo coraz to więcej znamion prawdy, zwłaszcza od czasu, gdy traf szczęśliwy pozwolił nam znaleźć dziwne, a niewątpliwe świadectwo blizkich stosunków Marka z Ber-

[1]) Narr. prima, ed. Thorun. 1873, pag. 455—456. Por. Dodatek I B, na końcu tej pracy.

nardem Wapowskim; kiedy następnie inne znowu świadectwa przekonały nas o równoczesności pobytu jego i Kopernika — w Bolonii [1]). Odtąd nie mogliśmy już powątpiewać dłużej, że niewyraźne zrazu dla nas przeczucie o jakimś związku Kopernika z Beneventanem nie jest złudzeniem, że osobiste obydwóch tych mężów stosunki w Bolonii są historycznym faktem.

Nakoniec szczęśliwe dotarcie do arcyrzadkiego traktatu tego uczonego włoskiego zgotowało nam dwie naraz miłe niespodzianki. Niedość bowiem, że tekst zdradził nieoczekiwaną wpierw, nową filiacyę pomysłów jego i Kopernika w teoryi precessyi, ale dostarczył zarazem bardzo dla nas ważnego szczegółu z własnego jego życia. Wbrew temu, co utrzymuje Ptolemeusz i wszyscy następni, nie wyłączając Alfonsa, twierdzi Beneventanus wyraźnie, że rok zwrotnikowy, skutkiem zmiennej rocznej precessyi, sam jest ilością zmienną: twierdzenie doniosłe, które przyzwyczailiśmy się już z dawna uważać za niepodzielne Kopernika odkrycie. Dowiadujemy się dalej z własnych słów Marka, że siedząc na studyach w Bolonii — przynajmniej od roku 1494 do 1498, zatem współcześnie z Kopernikiem — że ucząc się tam, miał w astronomii za nauczyciela Dominika Maryę Novara i razem z nim (podobnie jak i Kopernik) niebo obserwował. Nawet i jakość obserwacyi, o której Marek wspomina, przystaje doskonale do szczegółów znanych skądinąd: była to obserwacya równonocy jesiennej (rok nie podany niestety), którą Dominik Marya wykonał z Markiem, jakoteż z innymi jeszcze młodymi adeptami Uranii [2]). Od Rhetyka, czerpiącego swe informacye wprost z ust swego mistrza, wiemy zaś, że Kopernik bawiąc w Italii, wykonywał m. i. także i takie właśnie dostrzeżenia [3]).

Czyż wobec tego nie nasuwa się myśl, że pomiędzy owymi młodymi pomocnikami i świadkami wspomnianej obserwacyi jesiennego ekwinokcyum, znajdował się oprócz Marka także i nasz Mikołaj? Wszakżeż i on był «non tam discipulus, quam testis et

---

[1]) Zob. Dodatek I C na końcu tej pracy.

[2]) «Dum Bononiae caelestibus in rebus proficiebam, Dominicus Maria institutor meus coram discipulis nobis suis observavit aequinoctium autumnale et coniecimus tunc fuisse, quando...» (Apologeticum opusculum etc., fol. A_3 lin. 35 seq.). Por. Dodatek I G. na końcu tej pracy.

[3]) Narratio Prima, ed. Thorun., pag. 448 lin. 20. seq., 449 lin. 6 seq. Por. nasze Studya nad pracami Kopernika str. 300—303 i 308.

adjutor observationum» Dominika, jak to oznajmia nam znowu Rhetyk nieoceniony [1]).

Bądź jak bądź było, wymienione co dopiero szczegóły potwierdzają w pełni wniosek nasz wypowiedziany poprzednio; wzięte zaś razem upoważniają nas — jak mniemamy — do wprowadzenia Marka z Benewentu jako osobę czynną i to ważniejszą, pomiędzy inne, dawniej już znane osobistości, związane w ten albo ów sposób z życiem wielkiego Astronoma.

Wszystko, cokolwiek najobszerniejsi nawet historycy astronomii umieli powiedzieć o naszym Benewentaninie, sprowadza się do króciutkich o nim wzmianek, a co najwyżej do przytoczenia dwóch o nim szczegółów, z których jeden i tak jest błędny. I. F. Weidler [2]), za którym poszli wszyscy późniejsi, jak Bailly [3]), Heilbronner [4]), Montucla [5]), Hoefer [6]) i inni, wspomina o Marku w kilku zaledwo wierszach, jako o autorze pisma *Tractatus de motu octavae sphaerae* i naznacza czas jego życia — najfałszywiej — na środek XIV-go stulecia; Kästner, Delambre [7]), Libri, Whewell, Suter, R. Wolf i Ball, zupełnie go ignorują. Najwięcej jeszcze wiadomości o nim zebrali historycy literatury w Italii, pomiędzy nimi zaś na miejscu pierwszem, zdumiewający erudycyą Giammaria Mazzuchelli [8]). Do tych, skąpych zresztą, a gdzieniegdzie wątpliwych szczegółów, dołączamy obecnie te wiadomości nowe, które po wielorakich zabiegach, bądź sami, bądź też z pomocą życzliwych nam osób [9]) wydobyliśmy na

[1]) Narr. prima, pag. 448 lin. 20.

[2]) Historia Astronomiae, Vitembergae 1741, pag. 288.

[3]) Gesch. der neuern Astron. (übers. von Bartels), Bd. II, Leipzig 1797, pag. 224, gdzie autor naszemu Markowi każe żyć w r. 1306(!)

[4]) Hist. matheseos univers., Lipsiae 1742, pag. 347, 352, 484.

[5]) Hist. des Mathém., nouv. éd. T. I, Paris, An VII (= 1799), pag. 528.

[6]) Hist. des Mathém., Paris 1874, pag. 330.

[7]) Wzmianka bowiem (bez imienia), jaką spotykam w jego Hist. de l'Astron. du moyen âge, Paris 1819, pag. 274, jest wyjętą (jak sam to mówi) z Reinholda.

[8]) Zob. zestawienie nasze w Dodatku I A na końcu tej pracy.

[9]) Szanownego pana Władysława Mickiewicza w Paryżu, Dra Roberta Schrama docenta uniwersytetu wiedeńskiego, lecz nadewszystko p. Comm. Antonio Favaro, profesora uniwersytetu w Padwie, który nietylko że dostarczył nam kilku ważnych szczegółów, ale nadto umożebnił nam dotarcie do jednego z pism Beneventana i wyjednał w Zarządzie rzymskiej Biblioteca nazionale Vittorio Emanuele wypo-

jaw, czerpiąc je przeważnie z rzadkich i bardzo rzadkich druków, Beneventanowi współczesnych.

Nieznane są nam ani rok urodzenia, ani stosunki rodzinne, ani też lata młodości Marka, miejsce i pora jego studyów wcześniejszych. Ze szczegółów odnoszących się do późniejszych lat jego, możemy tylko tyle wnosić, że przyszedł na świat w Benewencie około r. 1465, że zanim przybył do Bolonii, kształcił się na uniwersytecie w Neapolu, gdzie później spotykamy się z nim jako z profesorem, i że w młodym już wieku przyoblekł benedyktyński habit, prawdopodobnie w Sulmonie, w tym macierzystym klasztorze Celestynianów [1]). Świeckie imię jego było, zdaje się, Aleksander, pisze się on bowiem częstokroć *Marcus Alexandreus de Benevento* [2]), jeżeli nie będzie to może imieniem jego ojca. Świadectwem wcześnie już obudzonego u niego zamiłowania do nauk matematycznych jest wspomniane wyżej jego pisemko o ruchu ósmej sfery, wydane bez wyrażenia miejsca i roku, wszelako przed upływem XV-o stulecia, istniejące do niedawna jeszcze w jednym, jedynym podobno, egzemplarzu [3]), dzisiaj niestety bez śladu przepadłe, a znane obecnie

życzenie nam tej niezmiernej rzadkości. Korzystamy ze sposobności, ażeby tak pierwszym dwom Panom, jak zwłaszcza prof. Favaro, ktorego przyjaźnią się szczycimy, wyrazić najlepsze nasze podziękowanie za wyświadczone nam te naukowe przysługi.

[1]) Wiadomości o tej kongregacyi Benedyktynów znaleźć można w dziele: P. Hippolyt Helyot, Ausführliche Geschichte aller geistlichen u. weltlichen Klöster u. Ritterorden..., Bd. VI, Leipzig 1755, pag. 211—225. Macierzysty ich klasztor «apud s. Spiritum Muroniae» tuż pod Sulmoną (prow. Aquila, w Abruzzach) był jedynem ich opactwem. Podczas najświetniejszych czasów w XVI i XVII stuleciu liczył ten zakon w samych Włoszech 96 klasztorów, 22 we Francyi, kilkanaście w Niemczech, a trzy w Czechach. W Polsce, zdaje się, nie było Celestynianów nigdy. Zob. także Dr. Max Heimbucher, Die Orden u. Kongregationen der kathol. Kirche, Bd. I, Paderborn 1896, pag. 134—136, gdzie także podaną jest literatura — wogóle szczupła. Opactwo w Sulmonie istniało jeszcze w r. 1870; po częściowej kasacie zakonów w Italii, zamieniono budynek na zakład dla przestępców (M. Bouillet w Dictionn. univers. d'Histoire et Géographie, Paris 1876, pag. 1784).

[2]) Zob. dokumenta przytoczone na końcu tej pracy, w Dodatku I C.

[3]) Posiadał go znany historyk nauk matematycznych w Italii, a głośny zbieracz rzadkich druków i rękopisów Guilh. Libri, jak świadczy wzmianka: «Nr. 3342. Marcus de Benevento. Tractatus de motu octavae sphaerae etc. in 4-o s. l. et a. (± 1480)» znajdująca się w katalogu aukcyjnym wystawionej na sprzedaż biblioteki Libriego: Catalogue of the mathematical, historical, bibliographical and miscellaneous portion of the celebrated library of M. Guglielmo Libri, London 1861

już tylko z krótkich wzmianek u innego znowu autora [1]). Według wszelkiego jednak prawdopodobieństwa, pisemko to weszło jako główny trzon do późniejszego a ocalałego dotąd jego traktatu p. t., *Apologeticum opusculum* etc., które miało sprowadzić nań gwałtowne i pełne zelżywych wyrazów napaście jednego z niemieckich uczonych, o czem niebawem powiemy. Obok nauk matematycznych uprawiał z wielkiem zamiłowaniem także i filozofię. Gorący zwolennik szkoły t. zw. nominalistów, a zwłaszcza Wilhelma Ockama, przedsięwziął sobie podźwignąć ją z zaniedbania, w jakie popadła w Italii [2]), gdzie panującym w ciągu XV-go wieku kierunkiem filozoficznym był t. zw. realistyczny.

Było to właśnie w Bolonii, gdzie znajdujemy naszego Marka od r. 1494. przynajmniej [3]); mieszka on tam w klasztorze Celestynianów, położonym w najbliższem sąsiedztwie Uniwersytetu jurystów [4]). Niedość, że zakrzątnął się około poprawnego wydania nominalistycznych pism Roberta Holkot'a, Wilhelma Ockama, a także

---

(in 8-vo), gdzie dołączono uwagę, że druk ten jest nieznany bibliografom. Porówn. P. Riccardi Bibliot. matem. italiana I, Modena 1893 col. 116, a także Houzeau et Lancaster Bibliogr. gén. de l'Astr. I. p. 521, Nr. 1772. Lubo domyślny rok (+ 1480) wydania nie może być prawdziwym, to jednak niepodobna wątpić, że należy ono do druków jeszcze z przed r. 1500. Joachim Lelewel, który nie mógł znać przytoczonej co dopiero wzmianki, pisze bowiem: »A la fin du XV. siècle Marc Beneventin commenta le système de trepidation de Thebit tout en s'occupant de très-nouvelles découvertes pour les études terrestres dans la Géographie de Ptolemée« (Géographie du moyen âge, T. II, Bruxelles 1852—1857, pag. 3), co świadczy, że posiadał informacye wyborne i jakiś inny egzemplarz tego druku miał w rękach Mało co wcześniejszy od Lelewela M. F. Santarem w swem obszernem dziele: Essai sur l'histoire de la cosmographie et de la cartographie pendant le moyen âge et sur les progrès de la géographie après les grandes découvertes du XV-me siècle, Paris 1849—52 nie wspomina zgoła o Beneventanie.

[1]) U Erazma Reinholda (zob. Dodatek I. B). Lubo korzystał on przedewszystkiem z pisemka Pighiusa, zna jednak szczegóły, których ani ostatni, ani też sam Marco Beneventano w Apologeticum opusculum nie przytacza. Na to samo zdają się wskazywać słowa Reinholda: »hi legant scripta Beneventani cujusdam et Alberti Pighii Germani« (ibid.).

[2]) Zob. w Dodatku I. C dokument Nr. 3, 4, 5, a zwłaszcza 6.

[3]) Zob. siedm dokumentów, zestawionych w Dodatku I. C na końcu tej pracy.

[4]) Dr. Carlo Malagola poszukując miejscowości, w której znajdowały się lektorya prawników Uniwersytetu bolońskiego z końcem XV-go wieku, wykazał, iż znaczna ich część (a mianowicie »di San Proculo«) leżała »sotto la parocchia di S. Geminiano..... nelle vicinanze dei Celestini.....« (Della vita e delle opere di Antonio Urceo detto Codro, In Bologna 1878, pag. 320).

i niektórych pism św. Tomasza z Akwinu, ale nawiązawszy stosunki z wieloma uczonymi przeważnie bolońskimi, założył tam »primam in Italia achademiam« nominalistów [1]). Prócz innych, mniej głośnych, należeli do niej: słynny swojego czasu boloński filozof, nie obcy Kopernikowi. Alessandro Achillini [2]), zwany przez współczesnych »drugim Arystotelesem«; wszechstronnie wykształcony Gianantonio de Albergatis, kanonik boloński, należący do znakomitego rodu patrycyuszów tamtejszych [3]); dość głośny poeta Camillo Paleotti; teolog a niepośledni hebraista, dominikanin Paulus Soncinas; inny znowu poeta, rodowity bolończyk Alexander Mazolus, inaczej Manzolus; Scipione Fortiguerra rodem z Pistoi, zwany Carteromachus, uczeń Angela Poliziano, sam znakomity hellenista, wydawca pism Demostenesa, przyjaciel i współpracownik słynnego Aldusa Manutiusa; nieznani nam bliżej humaniści Joannes Baptista Millanus, Petrus Garaottus i Jo. Fr. Signorettus; Jan Trechsel, uczony drukarz lugduński, jakoteż zięć jego Jodocus Badius Ascensius, rozgłośny swojego czasu humanista, jeden z przyjaciół Celtesa i Trithemiusa.

Znał dostatecznie nasz Marco Beneventano także i grecki język. Świadczą o tem dość liczne, jego podpisem opatrzone glossy wśród nowej łacińskiej edycyi [4]) Ptolemeuszowej Geografii, sporządzonej przezeń wspólnie z drugim jeszcze uczonym (Joannes Cota vel Cotta Veronensis), a opartej wprost na greckich kodeksach; świadczą podobne glossy jego wśród wydanego przezeń — po raz pierwszy — Planisphaerium Ptolemeusza, które to pismo, przedtem zaledwo ze słychu znane, wykrył nasz Benewentanin w rękopisie, zawierającym skażony błędami tekst dawnego tłómaczenia na łacinę wersyi arabskiej [5]).

Ale te jego zajęcia i prace należą już do czasów nieco późniejszych. W Bolonii pozostaje przynajmniej po rok 1498 włącznie, prawdopodobnie jednak aż po jubileuszowy rok 1500, za czem prze-

[1]) Świadectwa zestawiamy w Dodatku I. C.

[2]) O nim czyt. Tiraboschi Storia della letterat. italiana, Vol. VIII, Milano 1824, pag. 712 seq.; Nouvelle biographie générale, T. I, Paris 1855, col. 187; Malagola l. c., pag. 109.

[3]) Wiadomości o niektórych osobistościach tu wymienionych zestawiliśmy w Dodatku II. na końcu niniejszej pracy.

[4]) Romae 1507 i 1508.

[5]) Zob. Dodatek I. D na końcu tej pracy.

mawia kilka okoliczności[1]). Tutaj studyuje astronomię pod Dominikiem Maryą Novara i jest, jak wspomnieliśmy wyżej, towarzyszem jego zajęć obserwatorskich[2]): tu niezawodnie przy tej sposobności zawiera znajomość nietylko z Kopernikiem, ale nieco później także i z Bernardem Wapowskim, co uzasadnimy niebawem. Pomiędzy rokiem 1500 a 1505 bawi równocześnie ze sławnym matematykiem, minorytą Fra Luca Paccioli — czas dłuższy w Wenecyi i żyje tu w zażyłych stosunkach z wszechstronnie wykształconym Janem Baduarius, potomkiem jednej z najznakomitszych rodzin weneckich. Jest to ten sam patrycyusz, który w grudniu 1501 sprawował legacyę do Polski od Signoryi weneckiej, o czem nadmieniają zarówno Miechowita, jak i sam Wapowski w swej kronice[3]). W roku 1505., a co najpóźniej w pierwszej połowie następnego, jest Marco już w Rzymie, sprowadzony tam przez kardynała Piotra Isualles, arcybiskupa z Reggio, zwanego też pospolicie »Cardinalis Rheginus«, wielkiego protektora uczonych i artystów, a najoczy-

[1]) To zwłaszcza, iż w połowie r. 1496. jest on jeszcze bakałarzem »artium«, a w r. 1498. nie jest jeszcze magistrem (zob. Dodatek I. C Nr. 3 i 6), a że miał zamiar nim zostać i został zapewne, świadczy nauka jego w astronomii pod Dominikiem Maryą, przedmiot ten bowiem wchodził w Bolonii — podobnie jak w Krakowie — już w zakres nauk wymaganych przy egzaminie na magistra. Natomiast logika i vetus ars, któremi tak gorąco zajmuje się w latach 1494—98 należały do bakałarstwa. Widać stąd także, iż w męskich dopiero latach ubiegał się o te stopnie, co bardzo często się zdarzało u zakonników. Przyłącza się do tego nieprawdopodobieństwo, iżby gdzieś w r. 1499. nie ukończywszy magisterskich studyów w Bolonii miał się stąd do Wenecyi wynosić po to, aby w następnym roku jechać na jubileusz do Rzymu, a stąd niebawem wracać przez Bolonię znów do Wenecyi.

[2]) W pisemku Apologeticum opusculum Marco Beneventano authore etc., na karcie A_8 r. lin. 35. seq. mówi bowiem tak sam o sobie: »Dum Bononiae caelestibus in rebus proficiebam, Dominicus Maria institutor meus coram discipulis nobis suis observavit aequinoctium autumnale et coniecimus tunc fuisse, quando numeratio tabularum praedicebat futurum aequinoctium, atque Almanahc ad amussim : Nec differentia erat cura digna : sed coniecimus id differentiae accidisse ob instrumenti fallaciam«. Por. Dodatek I. G.

[3]) Miechowita w pierwszej (z r. 1519) edycyi swej kroniki (przedrukował Szujski przy kronice Wapowskiego w Script. rerum Polon. II, pag. 275) powiada pod r. 1501: »Advenerunt tandem ad Regem Alexandrum illustrissimus dux Sigismundus ex Hungaria, frater eius, die Saturni decima octava mensis Decembris, Joannes Baduarius Orator Venetorum, ad commendandum sese Alexandro Regi noviter intronisato«. Wapowski zaś (l. c. pag. 48) wspomniawszy o spóźnieniu się księcia Zygmunta na koronacyę Aleksandra (odbyła się ona 12. grudnia 1501. r.)

wiściej także i naszego Benewentanina, który się o nim z uniesieniem wyraża[1]). Jak wspomniany wyżej Jan Baduarius, tak samo i ten drugi możny mecenas Marka nie jest nam obcy; zwiedził on. również jak tamten, Polskę, sprawując tutaj (w listopadzie roku 1500.) legacyę od papieża Aleksandra VI-go, a odtąd przynajmniej aż po rok 1510. jest »Kardynałem-Protektorem« Polski[2]).

Na nalegania Ewangelisty Tosino, rzymskiego księgarza, zabiera się Marco w r. 1506., wespół z weroneńczykiem Janem Cotta (lub Cota), łączącym w sobie niezwykły talent poetycki z wielkiem zamiłowaniem do nauk matematycznych, oraz wyborną znajomością języka greckiego, do nowego wydania wspomnianych już wyżej pism Ptolemeusza. Uczestniczyli w tem także: uczony Fabritius de Varano, episcopus Camerinensis[3]), dalej humanista Cornelius Benignus de Viterbo[4]), a wreszcie znany nam już Scipio Carteromachus. Owocem tej wspólnej pracy była rzymska z r. 1507. edycya Geografii i Planisphaerium aleksandryjskiego astronoma, należąca dzisiaj do nadzwyczajnych rzadkości bibliograficznych; dedykował ją Marco Beneventano swemu protektorowi, wspomnianemu co dopiero kardynałowi Piotrowi. Pomnożona kilkoma kartami — m. i. bardzo ciekawą, a podobno pierwszą kartą Ameryki — jakoteż innymi jeszcze dodatkami, wydana została powtórnie tamże w roku następnym. Lubo i to wydanie zalicza się dziś do wielkich rzadkości, jest ono przecież historykom geografii lepiej, aniżeli edycya z r. 1507. znanem i wspominanem: już to z powodu owej karty Ameryki, już to z powodu tak ciekawego wśród niej szczegółu, jakim jest bez wątpienia naznaczony na jednej z jej kart — biegun magnetyczny ziemi[5]). Druga z dołączonych tam kart geograficznych, zaraz już

---

dodaje bezpośrednio: »Venit (Cracoviam) et Johannes Baduarius Senatus Veneti orator ad congratulandum Alexandro, quod paternum avitumque regnum sit adeptus, Senatum populumque Venetum ei commendando. Poste mense Februario...« Było to więc albo w drugiej połowie grudnia 1501, albo też w styczniu 1502. Zygmunt przybył do Krakowa dnia 18. grudnia 1501. r. (zob. A. Pawiński, Młode lata Zygmunta Starego, Warszawa 1893, str. 222).

[1]) Zob. Dodatek I D na końcu niniejszej pracy.

[2]) Zob. Dodatek II A.

[3]) Zob. Dodatek I D i I G.

[4]) Zob. Dodatek II E

[5]) Zauważył to, o ile wiem, pierwszy Alex. v. Humboldt »Auf der merkwürdigen Karte von Amerika, welche der römischen Ausgabe der Geographie des Ptolemaeus vom Jahre 1508 beigefügt ist: findet sich nördlich von Gruentlant

w pierwszej edycyi, jest najstarszą, dziś znaną mapą Polski, Prus i Mazowsza, która w dziwny doprawdy sposób zaświadcza, iż potrzebne do jej nakreślenia szczegóły topograficzne otrzymał był Marco Beneventano z rąk — Wapowskiego i Kopernika, a w ten sposób sama już, choćby innych świadectw nie było, poręcza nam istnienie osobistych stosunków ich z tym uczonym mnichem benedyktyńskim. Ponieważ sprawa z innego jeszcze względu jest godna uwagi, należy się nam nad nią nieco zastanowić.

Edward Rastawiecki w swej Mappografii dawnej Polski utrzymuje, że najdawniejszą mapą »Sarmacyi europejskiej« jest karta geograficzna znajdująca się między innemi przy rzymskiem z r. 1508. wydaniu Geografii Ptolemeusza. O karcie tej mówi on dalej, że sporządzoną została »według Klaudyusza Ptolemeusza, znakomitego starożytnej geografii pisarza, przez Marka z Benewentu, zakonnika Celestyna i Jana Costa (sic! z Werony, obu biegłych matematyków sporządzona.....«, że znajduje się przy geografii Ptolemeusza »wydaniu łacińskiem w Rzymie przez Ewangelistę Tosina, Akademii rzymskiej księgarza, r. 1508., formatu arkusza większego«, a wreszcie dodaje, że wydanie to jest nader rzadkie[1]). Wiadomości te, w części tylko prawdziwe, a zresztą błędne, powtórzył nasamprzód Michał Wiszniewski[2]), a za nim inni. Świadczą one, że Rastawiecki karty tej sam nigdy nie widział, a informacye te z jakiegoś mętnego źródła zaczerpnął[3]). Naoczne rozpatrywanie tego druku przekonało nas, że wiadomości owe zawierają cztery różne błędy, a nadto jedną pomyłkę, prawdopodobnie drukarską.

Przedewszystkiem nie wiedział Rastawiecki, że prócz edycyi z r. 1508. istnieje o rok wcześniejsza, t. j. z r. 1507., zawierająca tę samą kartę geograficzną, sporządzoną już w r. 1506., jak to wynika z przedmowy do druku, z dedykacyjnego listu Beneventana, a wreszcie z dołączonego tam przywileju papieża Juliusza II. Po-

---

(Grönland), das als ein Theil von Asien dargestellt wird, der magnetische Pol als ein Inselberg verzeichnet« (Kosmos, II, Stuttgart 1877, pag. 200). Skąd Benewentanin zaczerpnął tę ciekawą wiadomość, tak blizką już prawdy?

[1]) E. Rastawiecki, Mappografia dawnej Polski, Warszawa 1846, str. 1, Nr. 1.

[2]) Hist. literat. polsk., T. VII, str. 551. To samo Żebrawski, Bibliografia piśmienn. matem., str. 42, Nr. 112.

[3]) Może z tych notatek Janockiego, o których wspomina w przedmowie.

wstała więc karta ta nie w r. 1508., ale już w r. 1506., a prasę drukarską opuściła w roku następnym. Ale to rzecz podrzędniejsza. Ważniejszą jest okoliczność, że — wbrew twierdzeniu Rastawieckiego — karta ta nie jest mapą »Sarmacyi europejskiej«, lecz Europy środkowej, gdzie oprócz Niemiec, Węgier i Czech, przedstawioną jest bardzo szczegółowo: Polska z Prusami i Mazowszem, Ruś i Litwa, co zresztą widać już z samego tej karty napisu: »TABVLA MODERNA POLONIE . VNGARIE . BOEMIE . GERMANIE . RVSSIE . LITHVANIE«. Nieprawdą jest dalej, jakoby karta ta sporządzoną była, jak utrzymuje Rastawiecki »według Klaudyusza Ptolemeusza«, t. j. na podstawie podanych przez niego długości i szerokości geograficznych różnych (a o niedocieczonych dziś nazwach) miejscowości »Sarmacyi europejskiej«. Jak to? Czyż mielibyśmy na seryo myśleć, iżby figurujące na tej karcie miejscowości takie, jak Przemyśl, Łańcut, Przeworsk, Lwów, Rzeszów, Tarnów, Ilkus (Olkusz), Sanok i mnóstwo innych miast, miasteczek, a nawet wsi — żeby te miejscowości miały być Ptolemeuszowi (!) znane, skoro za czasów jego jeszcze nie istniały, a nie istniały nawet jeszcze w ośm i dziesięć wieków po nim? Ależ już sam wyraz »MODERNA« w nagłówku mapy wystarczał do zwrócenia uwagi, że ma się tu przed sobą nowoczesny utwór kartograficzny, nie mający z Ptolemeuszem nic wspólnego. Błędnem jest wreszcie twierdzenie, jakoby kartę tę — jakoteż inne w obydwóch rzymskich edycyach sporządziło dwóch »biegłych matemamatyków«, t. j. Marek z Benewentu i Jan Costa (sic!) z Werony. Wystarczy przeczytać znowu przedmowę Ewangelisty Tosino do dzieła, jakoteż dedykacyjny list Marka [1]), aby przekonać się natychmiast, że kartograficzną częścią pracy wydawniczej zajął się wyłącznie nasz Benewentanin, a że Jan Cotta pracował tymczasem (wspólnie z biskupem Fabrizio de Varano) nad porównywaniem tekstu wcześniejszego tłómaczenia łacińskiego, z greckim oryginałem. Przekręcenie imienia własnego *Cotta* na *Costa* jest zapewne tylko zwykłą pomyłką drukarską.

Przypatrując się bliżej owej karcie, zwłaszcza jej części przedstawiającej Polskę, doznajemy niepomału zdziwienia. Skąd taki Marco Beneventano, który tu nigdy nie był, mógł wiedzieć o istnieniu mnóstwa miejscowości zapadłych, co więcej, jakimże to spo-

[1]) Zob. Dodatek I D na końcu naszej pracy.

sobem zdołał on te różne polskie miasta, miasteczka umieścić poprawnie, czy to względem gór (Karpaty), czy względem licznych strumieni i względem siebie nawzajem, a nareszcie względem równoleżników i południków, które ma karta, a ulokować je względem tych kół niezwykle -- jak na owe czasy — dokładnie? Zdziwienie nasze i zaciekawienie wzrasta, jeżeli zwrócimy uwagę, że liczne nazwy gór, rzek, miast i miasteczek wypisane są całkiem poprawnie po polsku, bez tego przekręcenia, niekiedy dzikiego, jakie z reguły daje się czytać na wszystkich innych mapach Polski, wydanych za granicą w XVI-tem a nawet XVII-tem jeszcze stuleciu. Polak to był przeto, Polak niezawodnie, który te nazwy na rysunku mapy wpisywał, jej oro- i hydrografię rysował. Nie podpisał się on wprawdzie na niej imieniem lub nazwiskiem, ale i tak — niechcący — się zdradził.

Spojrzmy na kartę dołączoną do pracy niniejszej, a będącą fotograficzną reprodukcyą (w zmniejszeniu) karty Beneventana według pierwszej zaraz, t. j. rzymskiej z r. 1507, edycyi Ptolemeuszowej Geografii, spojrzmy na Małopolskę, na okolicę w pobliżu Przemyśla. W małej od niego odległości na wschód, wyczytujemy tam wypisaną wielkiemi głoskami nazwę Radochoniza; nieco na zachód zaś, po lewym brzegu Sanu, umieszczoną jeszcze większemi głoskami nazwę Vapowicze. Ktoby nie wiedział o tem, że są to dziś dwie niepokaźne wioski ziemi przemyskiej, że takiemi samemi były w XV-tem i XVI-tem stuleciu, mógłby z wielkości kółeczek i liter wnosić niechybnie, że były to miasta co najmniej tak znaczne i sławne, jak Lwów albo Kraków. Komu jednak wiadomo, że Bernard Wapowski był rodem z Radochoniec w ziemi Przemyskiej [1]), że Wapowice w tej samej ziemi leżące były gniazdem rodzinnem Wapowskich, że Bernard bawił równocześnie z Beneventanem w Bolonii, a później w Rzymie, ten przestanie się dziwić. Pewna to duma rodowa, którą mu wybaczymy, niewinna chęć uwiecznienia na karcie własnego miejsca rodzinnego kierowała tu ręką Wapowskiego, gdy rysował — widocznie że dla Marka z Benewentu —

[1]) W roku 1493. wpisuje się Bernard Wapowski do matrykuł Uniwersytetu krakowskiego jako: »Bernhardus Stanislai de Radochonycze« (Album Studios., T. II, Cracoviae 1892, p. 24., col. 2), boloński dokument odnoszący się do jego doktoryzacyi z prawa kościelnego (w lutym 1505. r.) nazywa go »Bernardus Wapowski, filius quondam Stanislai de Radochonicza«. Zob. jeden z następujących przypisów.

jeżeli nie całą ową kartę, to przynajmniej wschodnią i północno-wschodnią jej część; gdy wpisywał tam nazwy rzek, gór i miejscowości nieznanych nietylko Ptolemeuszowi, ale z pewnością także i geografom Markowi współczesnym. Któż bowiem inny, pytam, jak nie Bernard Wapowski, mógłby i chciałby wspomnianym dwom miejscowościom zgoła podrzędnym — nadawać na owej karcie zewnętrzne znamiona rzekomej ich wielkości, zaludnienia i t. p., złudne pozory niepospolitego znaczenia ich w topografii Polski, pozory, które każdego cudzoziemca musiałyby w błąd wprowadzić, jakoby obok Krakowa, Poznania i Lwowa najznakomitszemi miastami Polski były Radochoniza i Vapowicze?! Ostatnia zwłaszcza miejscowość odznaczona jest na karcie głoskami większemi jeszcze, aniżeli sam Kraków, stolica królestwa!

Także i ta część omawianej tu karty, która przedstawia Prusy, Warmię, ziemie Chełmińską i Kujawską, zastanawia z niejednego względu. Uderza mianowicie nasamprzód ta drobiazgowość, z jaką przedstawioną jest tam hydrografia, dalej uwidacznianie miejscowości częstokroć podrzędnych, jak n. p. malutkiej mieściny *Helsperg*, geograficznie i historycznie bez znaczenia, gdyby nie znajdujący się obok zamek, będący rezydencyą biskupów warmińskich. To samo stosuje się i do zameczka *Allenstein* (Olsztynek) w południowej części Warmii. Zastanawia dalej ów, niezwykły na kartach geograficznych, podział pewnej prowincyi według dyecezyi, jaki widzimy na tej części naszej karty, ale tylko na niej. Czytamy tam mianowicie nazwy: Culmensis Ecclesia, Pomezanensis Ecclesia, Varmiensis Ecclesia, a wreszcie Sambinensis Ecclesia, odpowiadające czterem tych nazw dyecezyom pruskim; podział to wyłącznie kościelny, z którym nie spotykamy się na żadnej innej części tej samej karty. Nazwy te uwidocznione są zresztą dokładnie w punktach karty odpowiadających kościołom katedralnym tych samych dyecezyj, skąd poszło, że nazw Culm (Chełmno) lub Frauenburg niema na karcie. Stolica ziemi Chełmińskiej TORVN nad Wisłą[1]) odznaczona jest majuskułami bardzo wybitnymi; dokoła liczne miejscowości, acz drugo-i-trzeciorzędne, gęsto rozsypane. Bardzo ciekawem jest także, że kąt pomiędzy Wisłą a Mzurą, gdzie rysownik oznaczył m. i. miejscowości: Bidgostia (nie Bromberg!), Nacgat,

[1]) Na karcie *Vsla Fl.*, nie Vistula, lub Hystula, jak rzekę tę zwie zawsze Wapowski w swej Kronice.

Carnkof, po obydwóch brzegach Wisły, z Toruniem, Liwą, Brodnicą (na karcie Strasporg) i całą w ogóle ziemią Chełmińską, zalicza karta do Kujaw; pisze bowiem na całej tej znacznej przestrzeni wielkiemi i rozstawionemi głoskami: KVIAVIA POLONIE PARS. Włocławek, stolica tej prowincyi, oznaczona jest na karcie jako *Flateslavia* (Vladislavia); Płock, stolica Mazowsza, jako *Plozko,* już bez dodatku »Ecclesia«. Okoliczności te i szczegóły, które moglibyśmy pomnożyć jeszcze kilkoma innemi podobnemi, wskazują z dostateczną wyrazistością, że oprócz Wapowskiego także i ktoś inny jeszcze, a dobry znawca lokalnych stosunków Kujaw, ziemi Chełmińskiej, Prus i Warmii, wspierał Beneventana w sporządzaniu tej części karty. Uwidocznione tam bowiem szczegóły topograficzne są nazbyt specyalne, niekiedy wręcz drobiazgowe, a przytem wierne i najoczywiściej znane naocznie, ażeby dozwalały pomyśleć, że także i one od Wapowskiego pochodziły — od Wapowskiego, który w młodszych swych latach (przed r. 1522) nigdy tam nie był. Czyż potrzebujemy się daleko oglądać za tym to znawcą Prus, Kujaw i Warmii, a niezawodnie członkiem kleru, który Beneventanowi tych szczegółów dostarczył, który znał się nietylko z nim, ale także z Wapowskim, a który — jak sprawa powstania tej karty tego wymagała — równocześnie z tamtymi bawił w tem albo owem mieście Italii? I komuż nie przyjdzie tu zaraz na myśl Kopernik, późniejsze jego studya geograficzne i prace topograficzne, sporządzenie (wespół z Aleksandrem Sculteti) pierwszej specyalnej karty Prus, Warmii i Liwonii?[1]).

Znajomość Marka z Bernardem sięgała niezawodnie jeszcze pory bolońskich studyów ostatniego. Nie umiemy wprawdzie na razie podać dokładnej daty wpisu jego na tamtejszy wydział jurystów, niemniej jednak możemy być pewni, że stało się to raczej w roku 1498, aniżeli dopiero w następnym, a więc zanim jeszcze Benewentanin opuścił Bolonię. To pierwsze wynika zaś z kilku

[1]) Por. Hipler: Literaturgeschichte d. Bisthums Ermland, Braunsberg und Leipzig 1871, str. 115, jakoteż naszą książkę: Mikołaj Kopernik, Część I, Kraków 1900, str. 335. Być może, iż rzeczona mapa Warmii z podziałem na dyecezye, sporządzoną została właśnie dla kardynała Regino, podobnie jak ów »obszerny memoryał w kwestyi pruskiej«, jaki w kilka lat później na żądanie króla Zygmunta miał opracować biskup Łukasz Watzelrode, wuj Kopernika, dla kardynała-protektora Polski (Acta Tomic. I, Nr. 138, z czem porówn. wiadomości o kardynale Piotrze Isualles w Dodatku II A na końcu niniejszej pracy).

jednakich wydarzeń w życiu Kopernika i Wapowskiego. I tak wpis ostatniego do matrykuły Uniwersytetu krakowskiego (na wiosnę 1493) nastąpił półtora roku później od wpisu tam Kopernika (jesień r. 1491); podobnież bolońska doktoryzacya Bernarda z prawa kościelnego (w lutym r. 1505) odbyła się o taki sam prawie czas później od doktoryzacyi Kopernika (maj 1503). Otóż Kopernik przybył do Bolonii w lecie, a co najpóźniej z początkiem jesieni roku 1496 [1]): przybycie więc tam Wapowskiego półtora, a niechby nawet i całe dwa lata potem, nastąpiło niezawodnie nie później, jak gdzieś w połowie r. 1498. Do tej samej konkluzyi prowadzi także porównanie dat wpisów i doktoryzacyi Wapowskiego z podobnemi datami innych scholarów, najpierw krakowskich. później bolońskich, jak np. Krakowianina Piotra Salamonis. Piotra Tomickiego i kilku innych. Ta równoległość studyów objawia się u różnych tak prawidłowo. że nawet czas upłyniony pomiędzy wpisem krakowskim a doktoryzacyą z prawa, znajduje się jednaki u wszystkich: jedenaście lat. albo najwyżej dwanaście. Taki właśnie przeciąg czasu upłynął pomiędzy temi wydarzeniami życia, tak u Kopernika, jak i u Wapowskiego; że blizko o rok dłuższy. aniżeli u większości innych scholarów niegdy krakowskich, tłómaczy się to przerwą studyów prawniczych u tych dwóch, przerwą spowodowaną jubileuszem w roku 1500 i podróżą obydwóch — może wspólną — do miasta wiecznego.

Zawiązane w Bolonii stosunki Bernarda z Markiem utrwaliły się podczas równoczesnego pobytu ich w Rzymie, dokąd Wapowski przybył powtórnie, ale tym razem na dłużej, prawie że jednocześnie z ostatnim. Było to w pierwszej połowie r. 1505. Świadectwo o tym, nieznanym dotąd, szczególe biograficznym Wapowskiego, ocalało znowu w dość osobliwy sposób, a niemal że trafem tylko. Z aktów bolońskiego Uniwersytetu jurystów jest nam wiadomo, że nasz Bernard w dniu 6-go lutego roku 1505 uzyskał w Uniwersytecie tym t. zw. *dispensatio,* zwolnienie od przepisanego magisterstwa na jednym z włoskich uniwersytetów, co — mówiąc nawiasem bywało wówczas już tylko czczą formalnością [2]) i że w ośm dni później,

[1]) Zob. Carlo Malagola, Della vita e delle opere di Antonio Urceo detto Codro, In Bologna 1878, pag. 312—318 i 561 – 565 (dokumenta).

[2]) Dr. St. Windakiewicz w swej Informacyi o Aktach Uniwersytetu bolońskiego (Archiwum do dziejów literatury i oświaty w Polsce T. VII, Kraków 1892, str. 132), wyraża się niejasno o znaczeniu tej dyspensy, mówiąc, że boloński do-

t. j. 14 lutego, nastąpił jego egzamin, jakoteż promocya doktorska[1]. Zapiski własnoręczne Erazma Ciołka, biskupa płockiego (od 29 listopada 1503), jakie traf pozwolił nam świeżo wykryć wśród jednego z paleotypów biblioteki Jagiellońskiej[2], zawierają m. i. dwie wiadomości, będące w związku z Wapowskim. Dowiadujemy się stamtąd nasamprzód, iż Ciołek sprawujący razem z Wiktorynem Siemieńskim i doktorem praw Mikołajem Czepielem legacyę od króla Aleksandra do papieża Juliusza II-go, przybył do Bolonii w dniu 15 lutego 1505, a więc zaraz nazajutrz po Wapowskiego promocyi; zatrzymał się tu przez niedzielę 16 t. m., a w poniedziałek 17 wyruszył stąd z towarzyszami przez Florencyę do Rzymu, gdzie stanął w dniu 1 marca[3]. Bawi tu Ciołek tym razem przeszło pół roku, aż po dzień 12 września, przyjmowany wśród tego czasu przez papieża aż na 15-tu audyencyach sekretnych i konsystoryalnych, które obok innych wydarzeń tej swojej legacyi skrzętnie zapisał. Notatka w dniu 21 lipca 1505 mówi o jedenastej z rzędu audyencyi, a dodatkowo oznajmia, że wśród niej znalazł Ciołek sposobność, aby papieżowi Wapowskiego polecić[4], zapewne więc

---

ktorand prawa »jeśli nie spełnił warunków, musiał prosić o zwolnienie od niektórych obowiązków«. Jakich?.. tego doczytać się tam nie można.

[1]) »1505.—6 Februarii. Dispensatio Bernardi Wapowski f. quondam Stanislai de Radochonicza, canonici Primisliensis et Cracoviensis in Polonia. — 14 Februarii. Examen et conventus«. (Archiwum do dziejów etc. T. VII, str. 135).

[2]) Efemerydy astronomiczne wydane przez Jana Stoefflera i Jakóba Pflaumen, Ulmae 1498; egzemplarz biblioteki Jagiell. sygnat. Mathesis 2999 in Quarto. Całość tych zapisek Ciołka ogłosiłem wraz z niektóremi objaśnieniami w Zeszycie I-szym publikacyi peryodycznej, wychodzącej we Lwowie p. t. Kwartalnik histor., Rocznik 1901.

[3]) Oto należące do naszej rzeczy zapiski Ciołka: »1504, December 20. Romam exitus de Cracovia. — December 23. Venimus Ostraviam. — 1505. Januarius 20. Venimus Thervisium. — Januarius 23. Ingressus Venecias gratus. — Januarius 25. Audiencia publica. Februarius 7. Exitus de Veneciis hora 15. — Februarius 15. Venimus Bononiam. — Febr. 17. Exitus de Bononia. — Febr. 19. Venimus Florentiam. — Febr. 21. Exitus de Florentia. Martius 1. Adventus Romam«. Nazwiska towarzyszów Ciołka w tej legacyjnej podróży podaje inna znów, współczesna zapiska na jednym z paleotypów biblioteki Jagiell. Almanach Ioannis de Monte regio. Inkunabuł bibl. Jagiell. Nr. 360. Na marginesie, pod dniem 20 grudnia 1504, czytamy tam mianowicie: »Erasmus Czijolek, epus Plocensis, Victorinus Szijemijenszkij et Czepel, canonicus Cracoviensis, oratores ex parte regis Polonie, ad curiam Romanam exiverunt«.

[4]) »1505, Julius 21. Audiencia pp (= apud papam) undecima. Commendatus Vapovskij«.

i usługi jego po swym wyjeździe zalecić; pobyt w Rzymie uwierzytelnionego oratora, jakim był Ciołek, był bowiem wówczas na schyłku. Znajdował się zatem nasz Bernard podtenczas już w Rzymie — polecanie kogoś nieobecnego przez Ciołka, który sam już wyjeżdżał, nie miałoby bowiem żadnego sensu.

Nawiasowo wspomnę, że o stosunkach — widocznie przyjaznych — Ciołka z Wapowskim, nie było dotychczas nic zgoła wiadomem: a tłómaczą nam one niejedno. Zrozumiemy teraz lepiej te emfatyczne pochwały, jakiemi Wapowski w swej Kronice obsypuje biskupa płockiego, mówiąc o nim raz jako o żyjącym, a powtórnie już jako o zmarłym [1]); mimowoli nasuwa się teraz domysł, iż protektorstwo Ciołka nie ograniczyło się jedynie na owem zaleceniu go papieżowi, ale że doktor Bernard z innych jeszcze tytułów uczuwał się dłużnikiem biskupa. Widoczną dalej staje się droga na jakiej Wapowski doszedł był do pewnego znaczenia na dworze Juliusza II-go, tego — jak zwie go w swej kronice [2]) — »po Piotrze Bariona« (t. j. po św. Piotrze) »największego z papieżów« i już w tak młodych latach dostąpił w Rzymie godności protonotaryusza apostolskiego i pokojowca papiezkiego [3]). Dalej stają się zrozumiałemi owe, dokładne aż po dzień i g o d z i n ę szczegóły o wypędzeniu księcia Jana Bentivoglio z Bolonii i o zdobyciu tego miasta przez Juliusza II-go (w dniach 5. i 11. listopada 1506. roku), jakie Wapowski wróciwszy do ojczyzny udziela przyjacielowi swemu, towarzyszowi zajęć astronomiczno-astrologicznych, Marcinowi Biemowi z Olkusza [4]), profesorowi Uniwersytetu krakowskiego, a dobremu znajomemu Kopernika. Ta nadzwyczajna skrupulatność w datach byłaby niepojętą, gdyby Wapowski nie był świadkiem naocznym tych to wydarzeń politycznych i nie znajdował się pod Bolonią w orszaku Juliusza II-go, który — jak wiadomo — osobiście kierował »z konia« tem oblężeniem. Na to się godząc, możemy zarazem być pewni, że w ciągu całej tej wyprawy nie odstępował dr. Bernard wojowniczego papieża, że więc był nieobecnym w Rzymie przez całą jesień r. 1506., aż po dzień 28. marca 1507., kiedy to Juliusz II-gi odprawił ów znany wjazd tryumfatorski do Rzymu,

[1]) Kronika wyd. przez Szujskiego w t. II, Script. rr. polon., str. 156 i 188.
[2]) Ibid. str. 92.
[3]) Szujski l. c. w przedmowie, str. X.
[4]) Zob. naszą książkę: Mikołaj Kopernik, Część I, str. 465.

trzymając w ręku na wzór dawnych imperatorów palmę zwycięzką Zrozumiemy wreszcie tę niechęć, jakiej Wapowski doznawał przez szereg lat od Piotra Tomickiego i jego siostrzeńca Andrzeja Krzyckiego, jeżeli wspomnimy, jak to serdecznie niecierpieli obydwaj Ciołka, tego »parweniusza i wątpliwego szlachcica«. Nie dziw, że cząstka tych samych uczuć dostawała się także Wapowskiemu, zresztą nietylko jemu, ale i innym, którzy tulili się pod opiekuńcze skrzydła biskupa płockiego.

Ale to tylko nawiasem. Okoliczności, jakie przywiedliśmy powyżej, naprowadzają na domysł bardzo prawdopodobny, że Wapowski przybył do Rzymu razem z Ciołkiem. który go »po drodze« zabrał ze sobą z Bolonii, a w związku z trzema datami wśród edycyi Ptolemeusza z roku 1507 [1]) świadczą niewątpliwie, że praca Beneventana i Wapowskiego nad rysunkiem karty Polski odbywała się w letnich miesiącach roku 1506.

Szczegóły te przystają wyśmienicie do owej predylekcyi, jaką Wapowski miał zawsze do rzeczy geograficznych, a także objaśniają szczególniejsze interesowanie się jego tą częścią teoretycznej astronomii, która zajmuje się zjawiskami ruchu sfery ósmej. Nasamprzód tłómaczą one nam te jego późniejsze (w Krakowie w latach 1526. i 1528.) około mapografii polskiej zabiegi, o których mówi ogłoszony przez Rastawieckiego [2]) z metryki koronnej przywilej Zygmunta Starego, nadany drukarzowi krakowskiemu, Floryanowi Unglerowi. Przywilej mówi o trzech różnych kartach Polski, sporządzonych »per Venerabilem Bernardum Vapowski, Cantorem Ecclesie Cathedralis Cracoviensis, Secretarium nostrum«. Pomimo, że kart tych dotąd nie odszukano, to jednak przynajmniej co do trzeciej z nich »universalis Tabula, seu mappa totum regnum nostrum et Masoviam et pleraque alia loca complectens eodem Venerabili Bernardo Vapowski authore«, wyszłej u wspomnianego drukarza krakowskiego w r. 1528, możemy zapewnić, iż rzeczywiście wydaną została. W dziele bowiem: Ortelii Abrahami, Theatrum Orbis Terrarum, Antverpiae 1570, in folio, cytuje autor m. i. jako swe źródła: »Florianus (= Ungler) Tabula Sarmatiae, Regna Poloniae et Hungariae, utriusque Valachiae, nec non Turciae, Tartariae, Moscoviae et Lithuaniae partem comprehendens. Cracoviae 1528. Tę

[1]) Zob. Dodatek I D. na końcu pracy niniejszej.

[2]) L. c. pag. 10—13.

mapę Unglerowską widział zresztą Kazimierz Chromiński jeszcze w r. 1806[1]). Wobec zawieruszenia się gdzieś jej oryginału, byłoby rzeczą ważną porównać skrupulatnie wspomnianą co dopiero kartę Orteliusa z kartą Beneventanus-Wapowski, znajdującą się w rzymskiej z r. 1507. edycyi Ptolemeusza.

Co do drugiego z nadmienionych wyżej szczegółów, a mianowicie większego interesowania się Wapowskiego zjawiskami ruchu ósmej sfery, dość będzie przypomnieć sobie jego posyłkę książki Wernera »De motu octavae sphaerae« z Krakowa do Frauenburga i towarzyszący jej list (z wiosny 1524. r.) z prośbą do Kopernika o wyrażenie swej o tym traktacie opinii, a wreszcie długi list (d. d. Varmiae 3. Junii 1524) wielkiego astronoma z odpowiedzią na to życzenie Wapowskiego. Ta sama kwestya astronomiczna należała, jak wiemy, także do ulubionych u Beneventana, a dodajmy jeszcze, więcej niż ulubionych, skoro w niej właśnie przedstawia się on nam jako myśliciel oryginalny, a bliższy prawdy od wszystkich swych poprzedników. Blizkie, jak to widzieliśmy, obcowanie Bernarda (w Bolonii i w Rzymie) z uczonym mnichem benedyktyńskim, objaśnia dostatecznie, skąd u pierwszego wziął się ten zaostrzony interes do tej właśnie kwestyi astronomicznej.

Pora wszakże powrócić nam do dalszych szczegółów z życia Beneventana. Interesują one nas już mniej od poprzednich, z powodu, iż Kopernik w r. 1505., a może nawet w poprzednim opuścił Italię. Został tam jednak Wapowski, a nie jest niemożliwe, że naukowe stosunki młodego kanonika frauenburgskiego z tym filozofem i astronomem włoskim utrzymywała w dalszym ciągu wzajemna ich korespondencya. Przynajmniej nie ulega to wątpliwości, że Kopernik w latach późniejszych, pomiędzy podręcznemi książkami, miał także pismo Beneventana Apologeticum opusculum, wyszłe w roku 1521.; miał, gdyż Rhetyk piszący we Warmii swoją Narracyę, jeden ustęp stamtąd prawie dosłownie przytacza. Egzemplarz ten był zaś niezawodnie prywatną Kopernika własnością, skoro wydany przez Hiplera (w Analecta Warmiensia) stary inwentarz biblioteki kapitulnej (z r. 1598.) nie wymienia tego druku. Biografowi Kopernika nie wolno ignorować poszlak nawet i najdrobniejszych, które uza-

[1]) Rastawiecki l. c. pag. 11.

sadniają nadzieję rozświetlenia różnych życia jego epok, a zwłaszcza tak mrocznej, jak właśnie włoska (1496— 1504 lub 1505). Papierów po Marku z Benewentu, tudzież śladu archiwum Celestynianów włoskich, które po częściowej kasacie zakonów w Italii utonęło w któremś z archiwów rządowych, szukamy obecnie za pośrednictwem życzliwych nam osób.

W jesieni r. 1511. opuszcza Marco Beneventano Rzym i przenosi się do Neapolu, gdzie obejmuje katedrę logiki i geometryi[1]). Wyjazd jego z wiecznego miasta pozostawał zapewne w związku ze śmiercią kardynała Piotra, zaszłą w Cezenie dnia 22. września r. 1511.[2]). Na uniwersytecie w Neapolu uczy równocześnie z nim nieobcy Dominikowi Maryi astronom i zagorzały astrolog, Joannes Baptista Abiosus[3]), uczy znany hellenista, niegdyś profesor w Bolonii, Paolo Bombasio, serdeczny przyjaciel Carteromacha i humanisty ferrarskiego Coeliusa Calcagnini'ego, wspominanego tylekroć w związku z Kopernikiem[4]). Jako profesor, był nasz Marco czynnym w Neapolu tylko do połowy roku 1515, wynagradzany suto na owe czasy, bo aż 30-ma dukatami rocznie. Tutaj żyje on w ścisłych stosunkach z uczonym Fabrizio Gesualdo, hrabią di Conza[5]), bawi naprzemian w Neapolu i w posiadłości ostatniego na zamku Gesualdo, zyskuje nowych protektorów w rodzinie kardynała Neapolu Oliviera Caraffa i zostaje mentorem kuzyna jego, Fryderyka Caraffa, syna księcia Ariano[6]). O te czasy spotkała się rzymska z r. 1507. edycya Ptolemeuszowej geografii (a względnie podpisany na niej Marco Beneventano) z zarzutami niejakiego Bernarda Sylwana z Eboli, nieznanego nam bliżej weneckiego geografa, czy też może

---

[1]) Zob. dokumenta zestawione pod F w Dodatku I-ym na końcu tej pracy.

[2]) Zob. wiadomości pod A w Dodatku II-gim.

[3]) Por. o nim książkę naszą: Mikołaj Kopernik, Część I, str. 3—4 i 22—24. Żyje on i działa na uniwersytecie w Neapolu jeszcze w roku 1523, jak świadczy druk przytoczony u Panzera: Joannis Abiosi Liber astronomicus, gdzie na końcu można czytać: »Completum Neapoli per Joannem Abiosum artium medicinaeque doctorem et Astrologiae professorem, Die . III . Martii MDXXIII . Et in aedibus D. Catherinae de Silvestro XII Junii Anni praedicti excusum«, in 8-vo (Annales typogr., Vol. VII, Norimb. 1799, pag. 431).

[4]) Szczegóły pod B w Dodatku II-gim. Por. Birkenmajer l. c., str. 480 seq.

[5]) O nim, a mianowicie o latach jego życia 1518—1546, pisali: De Lellis, Discorsi sulle famiglie nobili di Napoli, P. II, pag. 1—26 i Candido Gonzaga, Le famiglie nobili napoletane, dzieł tych nie miałem jednak dotąd w swych rękach.

[6]) Miasto 3 mile na wschód od Benewentu odległe.

tylko rysownika kart geograficznych[1]). Zarzuty te, przeważnie bezpodstawne, tyczyły się zarówno tekstu łacińskiego tłómaczenia, jak i niektórych kart, m. i. północnej Italii. Ale ów Sylwan, przyganiający Markowi w drobiazgach, popełnia sam w kartach swych błędy potężne, zwłaszcza w rysunku Europy wschodniej i południowych wybrzeży Azyi. Natomiast Benewentanin nasz miał nieporównanie lepsze informacye o świeżych podówczas odkryciach geograficznych na dalekim Wschodzie i — na Zachodzie[2]), a mapa wysp i wybrzeży Ameryki, jaką dołączył on do powtórnej swej edycyi (Romae 1508) Ptolemeuszowej Geografii, uchodzi pomiędzy znawcami za pierwszą rzeczywistą kartę Ameryki. O wspomnianych co dopiero zarzutach przeciwko rzymskim z lat 1507 i 1508 wydaniom dowiadujemy się z weneckiej tego dzieła edycyi (z r. 1511.). Konieczność jej upozorował wydawca Sylvanus właśnie niedostatkami tamtych dwóch wydań[3]): mimo to jednak nie ustrzegł on własnej edycyi od jeszcze większych niż tam błędów rysunku. Odpowiedział Beneventanus na te zarzuty aż w dziesięć lat później, w roku 1521., a uczynił to jakby niechętnie, bo dopiero na częste nalegania wspomnianego wyżej hr. Gesualdo, przy sposobności rozprawiania się z innym znów przeciwnikiem naukowym, a raczej napastnikiem, o czem więcej za chwilę. Warto nadmienić to jeszcze, że wenecka edycya Geografii z r. 1511., będąca dziś niesłychaną rzadkością[4]), zawiera w sobie wprawdzie kartę geograficzną »Sarmacyi europejskiej«, ale nie Polski. oraz że karta ta nie ma żadnego związku z kartą Beneventanus-Wapowski w rzymskiej edycyi z roku 1507, a względnie 1508.

Jakie powody skłoniły Marka w drugiej połowie r. 1515. do porzucenia katedry uniwersyteckiej w Neapolu i do ponownego osie-

---

[1]) Zob. w Dodatku I-szym załączniki E i G (pod koniec).

[2]) Świadczy o tem m. i. ta bardzo ciekawa: »Nova orbis descriptio ac nova Oceani navigatio, qua Lisbona ad Indicum pervenitur pelagus, a Marco Beneventano Caelestino edita«, jaką wzbogacił rzymską z roku 1508. edycyę Ptolemeusza. Zob. Dodatek I D, pod koniec.

[3]) Zob. załącznik E w Dodatku I-szym na końcu niniejszej pracy.

[4]) Zob. to, co mówi o niej Rastawiecki l. c. pag. 2, Nr. 2. Jeden egzemplarz tej wielkiej rzadkości posiada biblioteka Jagiellońska (sygn. Geogr. 3307); ten mam przed oczami. Z niego wyjmuję też załącznik E (zob. Dod. I na końcu tej pracy), odnoszący się do Marka z Benewentu. Egzemplarz ten zawiera długie i gęste dopiski, współczesne wydaniu, pochodzące najoczywiściej od któregoś z dawnych profesorów krakowskich. Tyczą się one wyłącznie kwestyi geograficznych.

dlenia się w Rzymie, nie wiemy; nie umiemy również powiedzieć, czy przybył on stamtąd tu bezpośrednio i czy też wśród tego nie przesiadywał czas jakiś gdzieindziej, być może, iż u wspomnianego powyżej młodego, wykształconego księcia Fryderyka Caraffa, z którym przynajmniej od r. 1519. blizko obcuje. Jakieś stosunki, i to ściślejsze, łączyły go w tych czasach także i z głośnym Galeazzo Flavio Capra Fioremontano[1]); musiały one być nawet serdeczne, skoro Fryderyk Caraffa na zapytanie (w dyalogu) Gesualda: »Quis ille Floremontius est«, odpowiada: »Marci et mei dimidium animi, Galeatius Suessanus : philosophus, medicus, astrophilus apprime eruditus...«. Znajomość z tym znakomitym politykiem i pisarzem, a swego czasu ministrem i agentem dyplomatycznym medyolańskiego księcia Francesco Sforza, zawiązała się zapewne za pośrednictwem książąt Caraffa. Liczne dzieła Galeazza, a pomiędzy niemi najobszerniejsze: De rebus in Italia gestis ab a. 1521 usque ad a. 1530[2]), są pierwszorzędnem źródłem do wewnętrznych, politycznych i cywilizacyjnych dziejów Italii owego dziesięciolecia; prócz nich napisał on jeszcze (po włosku) traktat naukowy »L'Anthropologia«[3]), jakoteż inne pomniejsze. Wspominam o takich szczegółach, gdyż bardzo być może, iż w obszernych tych jego pismach znajdą się jakie o Benewentaninie wzmianki.

W Rzymie jest nasz uczony zakonnik przynajmniej od roku 1521, zapewne jednak już nieco wcześniej[4]). Naukowy jego adwersarz w astronomii, nie rozumiejący się jednak na niej teolog paryski, gwałtowny dialektyk Albertus Pighius, o którym zaraz, nazywa w rok potem naszego Marka nietylko doktorem, ale i profesorem, mimo że od kilku lat przestał nim być — przynajmniej w Neapolu. Miałżeby więc być podówczas profesorem w rzymskiej Sapienzy? Oto pytanie, którego nie zdołaliśmy rozstrzygnąć dotychczas. Gdyby tak było istotnie, to należałoby przyjąć, że przeniesienie się jego z neapolitańskiego uniwersytetu, gdzieś wkrótce po r. 1515, do Rzymu, pozostawało zapewne w związku z powoływaniem przez Leona X-go nowych i znakomitszych sił nauczycielskich do

[1]) Ur. w r. 1487. w Medyolanie, zmarł w lutym 1537.

[2]) Venet. 1532 i później.

[3]) Venet. 1531 i 1539.

[4]) Wynika to z kilku wzmianek wśród druku Apologeticum opusculum Marco Beneventano authore (zob. Dodatek I G), jakoteż z okoliczności, że powtórną edycyę tego pisemka wydał Benewentanin w r. 1521 w Rzymie.

reformowanego właśnie o te czasy uniwersytetu rzymskiego. Powtórny pobyt jego u hr. Fabrizio na zamku Gesualdo w marcu r. 1520, był, zdaje się, tylko przygodnym i krótkotrwałym [1]). Z tej samej podobno epoki jego życia pochodził ów wypracowany przez niego Almanach astronomiczny, o którym tak on, jak i adwersarz jego wspomina, jakoteż jakieś nieznane dokładniej jego obserwacye słońca w pobliżu równonocy, o których raz i drugi jest mowa wśród druku Apologeticum opusculum. Czy ten jego Almanach został kiedy drukiem ogłoszony, nie zdołaliśmy dojść z dzieł bibliograficznych; naukowe te jego zajęcia świadczą jednak bądź co bądź, że ów »incredibilis meus in Vraniam amor«, o którym w ustępie »Idem Marcus Lectori« czytelnika zapewnia [2]), polegał na czemś więcej, aniżeli — jak u mnóstwa uczonych współczesnych — na lojalnej i troskliwej konserwacyi starych doktryn astronomicznych.

Spór naukowy, o jakim nadmieniliśmy już słowem przed chwilą, zrodził się na tle gorąco dysputowanej o te czasy kwestyi poprawy kalendarza juliańskiego, będącej, jak wiadomo, jedną ze spraw — niezałatwionych wówczas — obradującego właśnie V-go koncylium Lateraneńskiego. Sprawie tej przewodniczył nieobcy Kopernikowi Paweł z Middelburga, biskup fossombroneński, niegdyś padewskiego uniwersytetu profesor, jakoteż astrolog i lekarz księcia Urbino. Za jego to staraniem wydał Leon X-ty breve, z różnych dyplomataryuszów dobrze historykom znane, wzywające wszystkie uniwersytety, jakoteż uczonych biegłych w astronomii, do wydania na piśmie opinii w tej mierze, do nadsyłania projektów tej zamierzonej reformy. Dochowało się dotąd kilka takich projektów nadesłanych do Rzymu, bądź jako druki, bądź w rękopisie, (jak n. p. krakowskiego uniwersytetu). Spóźnione nieco rozesłanie brevia apostolskiego, oraz wcześniejsze niż przypuszczano zamknięcie Soboru (16-go marca 1517. r.) sprawiło, że wpływające zwolna takie pisma, nie dostały się już na stół obrad. Pomimo tego, uni-

[1]) Wnoszę to z pierwszego zaraz zdania w pisemku Apologeticum opusculum: »Optarem hac ipsa hora, dum a lectionibus vaco, scripta nescio cujus exteri...« (fol. A_3) w związku z tem, iż Fryderyk Caraffa, który dopiero później przybywa na zamek Gesualdo, pisał do niego »ut ad me scripsit Federicus Caraffa« oczywiście z Neapolu, że więc owe »lectiones« nie w Neapolu, ale gdzieindziej musiały się odbywać. Por. załącznik G Dodatku I-go.

[2]) Zob. Dodatek I-szy G, pod koniec.

wersytety i uczeni, którzy nie zdążyli na czas ze swymi projektami, nie zaniechali rozpoczętych już prac teologiczno-astronomicznych, do jakich obowiązywało ich breve papiezkie. Jednym z ostatnich uniwersytetów, który się z tego zadania wywiązał, był paryski, głośny podtenczas z teologii, a także z uprawiania humanistycznej literatury łacińskiej i greckiej (Budaeus) — nędzny jednak pod względem nauk matematycznych. Autorem spóźnionego projektu paryskiego był niejaki Albertus Pighius Campensis, lektor w uniwersytecie tamtejszym, »philosophus, mathematicus ac s. theologiae baccalaureus formatus«, jak sam siebie nam przedstawia. Pisemko jego, będące dziś wielką rzadkością, ma tytuł: Alberti Pighii Campensis De Aequinoctiorum solsticiorumque inventione . Eiusdem de ratione Paschalis celebrationis atque restitutione Ecclesiastici Calendarii, Venundantur Parisiis in vico Divi Jacobi, sub scuto Basileensi s. a. (niewątpliwie 1519, autor wymienia bowiem rok 1518 jako *currens),* liczące 58 stronic in folio. Broszura ta, której osnowa dobrze nam jest znana[1]), pomimo naukowego aparatu, jakim przystroił ją autor, zawiera tyle błędów i wręcz — niedorzeczności, że potrzeba się dziwić, że sławny uniwersyt paryski nie wstydził się z czemś podobnem wówczas wystąpić. Pomiędzy innemi tego autora twierdzeniami znajdował się także w dogmatycznej formie wyrażony zarzut przeciwko wszystkim astronomom współczesnym, że nie rozumieją znaczenia Alfonsyńskich tablic słońca i precesyjnych, że — według jego mniemania — prawdziwa równonoc wiosenna nie następuje wówczas, gdy słońce znajduje się w równiku, ale już pięć dni wcześniej i że, wbrew powszechnemu twierdzeniu, nachylenie ekliptyki do równika nie zmniejsza się z biegiem czasu, lecz owszem wzrasta. Brednie od A do Z oczywiste.

Pisemko to, zredagowane w tonie wyzywającym, przesłał wspomniany Galeazzo Fioremontano, bawiący podówczas we Francyi, młodemu a zamiłowanemu w astronomii Fryderykowi Caraffa, ten zaś

[1]) Wyciągi z niej otrzymałem za pośrednictwem wielce szanown. p. Wład. Mickiewicza z egzemplarza paryskiej biblioteki św. Genowefy (sygn. V. 103 in folio). Jedną część osnowy znam z dosłownego przedruku w pisemku Beneventana Apologeticum opusculum, inną wreszcie ze streszczenia, jakie F. Kaltenbrunner (który miał w ręku inny jakiś egzemplarz) podaje w rozprawie: Die Vorgeschichte der Gregorianischen Kalenderreform, Wien 1876, pag. 112—113.

zakomunikował je naszemu Markowi [1]). Zanim wszakże jeszcze broszura owa opuściła prasę drukarską, zwierzył się w r. 1519. Pighius listownie Fryderykowi ze swoich dziwacznych pomysłów, rad z rewolucyi, jaką spodziewał się wywołać w astronomii swą lukubracyą i z oczekiwanej konsternacyi astronomów, nie przeczuwających owej pięciodniowej rzekomo pomyłki w oznaczaniu ekwinokcyów. Ten list, czy też listy, miał Fryderyk dać do czytania Markowi, który podobno. (tak utrzymuje Pighius w innem swem piśmie, o czem zaraz), nie czekając nawet pojawienia się drukowanej broszury bakałarza paryskiego, zasiadł natychmiast do napisania i ogłoszenia odprawy tych twierdzeń, nie wymieniając wszakże nazwiska autora. Ale to „podobno« jest faktycznie niepodobne do wiary, gdyż Beneventano w swej odprawie pod nagłówkiem „Exteri Illius, quas reiecimus propositiones hae sunt", na dwunastu stronicach (fol. H_2, H_2'..... I_3, I_3') przytacza dosłownie całe długie ustępy z drukowanej broszury Pighiusa, nie podobna więc wątpić, że pisząc odprawę, miał już przed oczami ową broszurę. Substratu do wygotowania swego pisemka dostarczyła mu ożywiona pogadanka, jaką (w marcu 1520) w tej naukowej materyi miał z hr. Fabrizio i księciem Fryderykiem na zamku w Gesualdo; rzecz wydał w roku następnym (9. marca) w Neapolu, a tego samego roku powtórnie w Rzymie. To drugie wydanie wywołane zostało znaczną ilością błędów drukarskich w pierwszej edycyi, m. i. także i w samym jej tytule, gdzie wyraz *intentionum*, zamiast poprawnego *recentiorum*, odbiera sens zdaniu tytułowemu.

Opis tego niezmiernie rzadkiego druku, wydanego pod tytułem: Apologeticum opusculum Marco Beneuentano monaco Caelestino Authore adversus ineptias Cacostrologi Anonimi subcensentis recentioribus Astrophilis ac autumantis erratum esse in determinatione Aequinoctiorum ex Ephemeridibus partorum. Nec non traditio noua motus octauae spherae secundum recentiorum observationes cum illius instrumentalis organi compositione, jakoteż najważniejsze stamtąd urywki przytaczam w dodatku [2]). Największa część osnowy wypełniona jest tryalogiem o mniemanych odkryciach Pighiusa —

---

[1]) Aferę tę opowiadamy na podstawie pisemek wydanych przez obie strony sporne. Najważniejsze urywki z tych druków, dziś bardzo rzadkich, przytaczamy w Dodatku I pod G i H.

[2]) Zob. załącznik G. w Dodatku I na końcu nin. pracy.

niewymienionego po nazwisku; rozmowa odbywa się pomiędzy naszym Markiem, a ks. Fryderykiem Caraffa i hr. Fabrizio Gesualdo. Wszystko za tem przemawia, że ta naukowa dysputa nie jest utworem fantazyi autora, ale że odbyła się ona rzeczywiście. Prócz innych szczegółów świadczy o tem najoczywiściej ta okoliczność, że Marco dedykujący to pismo „syderalis scientiae studioso Fabritio Gesualdeo, Compsae Comiti, literarum portui", a swemu (jak mówi) patronowi (fol. A_2), wspomina na innem miejscu (fol. G'_2) tego samego druku, iż w marcu 1520 zabawiali się razem wykazywaniem błędów popełnionych przez pozaalpejskiego astronoma-fuszera („Cacastrologus") t. j. Pighiusa, „in detestationem harum falsitatum tum lusimus, tum veram dedimus Tabularum lucem apud Gesualdum Gesualdeorum oppidum anno .1520. mense Martio." Tryalog rzeczony, w którym Caraffa obejmuje (przynajmniej z razu) rolę obrońcy twierdzeń Pighiusa, odbywa się w tonie poważnym, spokojnym: miejscami jednak się ożywia, staje się żartobliwym, a nawet tryska dowcipem, nigdzie jednak nie przekracza granic przyzwoitości i taktu. Jest on, biorąc razem, krytyką wręcz niweczącą wymysłów Pighiusa, zapewne że bolesną, lecz sprawiedliwą, skoro — jak to Beneventanus wykazał, a co dzisiejszy znawca bezstronny podpisze bez wahania — teolog paryski sam z sobą jest wiele razy w sprzeczności, a w kilku miejscach zdradza niedostateczną znajomość geometryi. Dość powiedzieć. że przy pewnym wywodzie astronomicznym, gdzie m. i. wchodzą w grę cztery punkty na pozornem sklepieniu nieba leżące, łączy je Pighius łukami kół wielkich i do tak utworzonego czworoboku sferycznego stosuje Euklidesowskie twierdzenia o równoległobokach prostokreślnych!....

Ważniejszą wszelako dla nas jest druga, a znacznie mniejsza część tego pisemka, t. j. owa już na tytule wymieniona: Traditio nova motus octavae sphaerae secundum recentiorum observationes, do czego przybywa jeszcze dodatek: Materialis octavae sphaerae compositio (albo jak w tytule: Instrumentalis organi Octavae sphaerae compositio). Już ta okoliczność, że tekst nie używa tu formy dialogu, dalej powoływanie się częste w części pierwszej na drugą, a nigdy na odwrót, jakoteż inne jeszcze wskazówki świadczą, iż druga ta część była niezawodnie wcześniejszą chronologicznie; kto wie. czy nie będzie ona tylko przedrukiem owego Tractatus de motu octavae sphaerae Beneventana, której jedyny podobno, obecnie zawieruszony gdzieś egzemplarz (druk z końca XV-go wieku)

miał G. Libri w swej bibliotece, o czem mówiliśmy już poprzednio. Jasno i szczegółowo wykłada on tutaj mechanizm ruchu sfery ósmej, tak jak go wyrozumiał z precessyjnych Tablic Alfonsa, a przyznać należy, że mechanizmem tym wyjaśnił foronomicznie wszystkie w nich szczegóły, a równocześnie złożył dowody doskonałego znawstwa ówczesnej astronomii i niepospolitej bystrości w dedukcyach geometrycznych. Czy taką była geneza owych tablic? nie podobna osądzić; restytucya bowiem mechanizmu przyjętego niegdyś przez ich twórcow jest — jak to już nadmieniliśmy — zagadnieniem nieoznaczonem i może doprowadzić do kilku różnych rozwiązań. Ale mało na tem zależy, czy Beneventanus trafił (co zresztą mało prawdopodobne) rzeczywiście w myśl zatajoną owego kollegium astronomów żydowskich i arabskich: dość na tem, że mechanizm, jaki w tej mierze przedstawił, nie był znanym poprzednio, że przeto owa jego „Traditio nova motus octavae sphaerae“ była *de facto* nową tego ruchu teoryą. Z wejrzenia podobna do skażonej fatalnym błędem geometrycznym teoryi Peurbacha, różni się ona jednak od tej ostatniej gruntownie, jak to matematycznie wykształcony czytelnik sam zechce osądzić.[1]) Tutaj wystarczy nam stwierdzić, że u Peurbacha punkty równonocy wiosennej i jesiennej są jeszcze nieruchome, że Beneventanus natomiast uruchomił je przynajmniej częściowo, a rozpoznawszy w ten sposób część jedną pozornego ruchu gwiazd stałych jako złudzenie, złożył ją — i słusznie — na karb ruchomości tych punktów. Faktem jest dalej, że rok zwrotnikowy uważa on konsekwentnie za ilość nieco zmienną, co wypowiada wyraźnie: „Ergo annua solis quantitas est a puncto variabili ad punctum variabilem numerata“ (fol. B'_2) i jeszcze powtórnie: „Igitur restitutio Solis in puncto aequalitatis vernalis unius non est aequalis in tempore restitutioni alterius.....“ (fol. D'_3). Czytając słowa Kopernika: „Cum igitur aequinoctialia puncta caeterique mundi cardines plurimum commutentur, falli eum necesse est, quicumque ab his aequalitatem annuae revolutionis deducere conatur, quae etiam sub diversis aetatibus multis experimentis observationum diversa reperta est.... Rectius igitur agit, quicumque annuam aequalitatem ad stellas fixas referet.....“ [2]), doznaje się nieprzepartego wrażenia, iż wielki astronom pisząc to, miał właśnie Beneventana na myśli.

[1]) Zob. Dodatek III-ci.

[2]) Commentariolus etc., ed. princeps, pag. 9—10.

Skromnie i bez przechwałek wytyka Marco Peurbachowi geometryczną pomyłkę, popełnioną przezeń wśród interpretacyi jednej z precessyjnych tablic Alfonsa; obok tego jednak nie szczędzi wyrazów czci i uwielbienia dla zmarłego już dawniej astronoma wiedeńskiego. Dodajmy, że Beneventanus, pomimo zatapiania się w zagadkach foronomicznej genezy tablic Alfonsa, a może właśnie wskutek tego, nie dowierzał im, że kwestyonował nietylko dokładność ich, ale wręcz nawet prawdziwość. Na zapytanie Gesualda: »Sed quod est denique putandum ac de tabulis Alphonsi sentiendum?«, odpowiada nasz Marco bez ogródki: »Veritatem et pręcisionem an contineant, Cardinalem de Cusa consule ac Purbachium. Nec onus defendendi eas assumpsi«[1]).

W dodatku, o jakim wspomnieliśmy, uczy sporządzać model uzmysławiający potrójny ruch sfery ósmej, zależy mu bowiem na tem — powiada — żeby i młodzi scholarzy myśl jego zrozumieli.

Na pismo Beneventana odpowiedział Pighius broszurą: Adversus novam Marci Beneventani Astronomiam quae positionem Alphonsinam ac Recentiorum omnium, de motu octavi orbis depravavit, Alberti Pighii Campensis Apologia, wydaną w Paryżu w maju 1522. r., a dedykowaną profesorowi uniwersytetu padewskiego »Augustino Nypho Suessano, Philosopho aetatis nostrae principi«, jednemu z przyjaciół Galeazza, który mimowoli polemikę tę wywołał. Jest to wstrętny paszkwil z niesłychanemi napaściami na Beneventana, pełen szyderstw, urągań i wszelakich wyrazów zelżywych tak, że miejscami trudno pojąć, jak mógł ów filozof i teolog paryski tyle prostactwa z siebie naraz wyrzucić. Niektóre z tych »kwiatków« przytaczam w dodatkach obok owych niewielu urywków z pamfletu, gdzie Pighius odzywa się mniej namiętnie o adwersarzu i zdobywa się przecież na jakieś przedmiotowe racye za swemi twierdzeniami w tej kwestyi spornej[2]). Czytając je, przychodzi znającemu sprawę zdumiewać się doprawdy nad tą co najmniej śmiałością, z jaką wszelkie fałsze astronomiczne i matematyczne, w dogmatycznym tonie za prawdę podaje, przetykając to raz po raz zjadliwemi wycieczkami przeciwko Markowi. Ale bakałarzowi pa-

---

[1]) Apologeticum opusculum etc., fol. F_3, lin. 8. seq.

[2]) Zob. Dodatek I-szy pod H.

ryskiemu w rzeczywistości nie zależało na tem bynajmniej, czy pochyłość ekliptyki wzrasta albo ubywa i czy równonoc wiosenna przypada istotnie o pięć dni wcześniej, aniżeli ją naznaczają Almanachy. Na dnie afery tej leżała bowiem sprawa o wiele mniej abstrakcyjna. Niechcący zdradził ją do połowy sam Pighius w przedmowie do Augustyna Suessana, a pismo Beneventana dopowiada nam resztę. Oto — wzdychał on z utęsknieniem do łask i protekcyj, jakiemi młody, wykształcony a bardzo szczodry Fryderyk Caraffa obdarzał uczonych i literatów; nic więc dziwnego, że pragnął za pośrednictwem Galeazza zaskarbić sobie względy tego drugiego Medyceusza. A że Urania była dla księcia ulubieńszą nad inne nauką, rozrywką, przypuszczał słusznie, że sensacyjnem jakiemś odkryciem astronomicznem potrafi, bardziej niźli czem innem, zwrócić na siebie jego uwagę. Siedząc nad zleconą sobie przez uniwersytet paryski rozprawą o kalendarzu, musiał wdać się w kwestyę zawikłanych ruchów sfery ósmej, od których jakości zależne są ekwinokcya, a więc nietylko dzień Wielkiejnocy, ale i cały kalendarz kościelny. Lichy astronom i matematyk, zaciemnił Pighius jeszcze bardziej tę sprawę niejasną : szeregiem błędnych rozumowań doszedł, jak widzieliśmy, do owego wniosku najfałszywszego, jakoby równonoc przypadała przeszło 5 dni wcześniej, aniżeli mniemał ogół astronomów ówczesnych. Broszura jego, a z nią i owo olśniewające nowością twierdzenie, spóźniły się na sobór lateraneński, zawód ten jednak mogły hojnie nagrodzić fawory i stypendya rozmiłowanego w astronomii księcia Caraffy. Niestety, nie wiedział o tem teolog paryski, że książę ma obok siebie wybornego znawcę astronomii, dzielnego matematyka, który nie dosyć, że wykaże nicość tych sensacyjnych odkryć, ale zarazem przeniknie jego intencye, poza ekwinokcyami ukryte. Byłby Pighius zapewne nie obruszał się tyle na ściśle naukowe zarzuty Marka, gdyby nie te niebaczne jego słowa »...quandoquidem homulus hic unus e s u r i e n s...«, które pozbawiły go różowych nadziei dostąpienia łask, czy nawet przyjaźni młodego księcia. *Inde irae!*... Jakoż niebawem porzucił niewdzięczną astronomię, a oddawszy się teologii wyłącznie, nabył później smutnego rozgłosu szkalowaniem kilku wybitniejszych humanistów, m. i. Marcina Bucera[1]) i sławnego Erazma Rotterdamczyka,

[1]) W druku: Apologia Alberti Pighii Campensis adversus Martini Buceri calumnias, Moguntiae 1543 (bibl. Jagiell. sygnat. Theologia 6065), o czem wspo-

którego w roku 1532 obśmiał w Paryżu jakimś paszkwilem. Wielki humanista skarży się na to w liście do Piotra Tomickiego i pobłażliwie, jak zawsze, zowie napastnika »homo male feriatus«[1]).

Pamfletu Pighiusa nie pozostawił Benewentanin bez odpowiedzi. W tym samym jeszcze roku (1522) wydał on w Rzymie pisemko: Novum opusculum Marci Beneventani iterum scribentis in Cacostrologum referentem ad eclypticam immobilem abacum Alphonsinum (in 4°); o treści tej repliki nie umiemy jednak dziś nic powiedzieć, gdyż druku tego nie powiodło nam się, mimo usilnych starań, znikąd wydostać. Jeden, a kto wie, czy nie jedyny jego egzemplarz znajduje się w British Museum pod sygnat. 8563. b. 27.

Ostatnia, jaką znam, wiadomość o Marku Beneventano, to wzmianka o nim w bulli papieża Klemensa VII-go d. d. Romae 23 Decembris 1524, mianującej dziesięciu większych Penitencyarzów na zbliżający się jubileusz r. 1525. Nazwiska ich są: Petrus Colaguritanus, Joannes Polonus, Henricus Brito, Thomas Anglicus, Magister Silvester, Marcus Abbas Beneventanus, Bernardus Villanova, Paulus Ungarus, Cocles Theutonicus i Magister Joannes Vulpes[2]). Widzimy go tu już jako Opata, niezawodnie Celestynianów, obok nieznanego nam bliżej Jana Polaka.

Kiedy i gdzie zmarł, nie zdołaliśmy dotąd wyśledzić, nastąpiło to jednak zapewne niedługo po roku 1525, skoro już w roku 1521 sam mówi o sobie, że jest starym i chorowitym[3]), a Pighius w roku następnym nazywa go pogardliwie »decrepitus senex«. Wiadomość, jaką Mazzuchelli za Ciarlante'm powtarza, że Marco zażywał reputacyi u Klemensa VII-go, pozwala oczekiwać, że w bogatej literaturze historycznej do panowania tego papieża (na stolicy od 19. listopada 1523) znajdzie się nie jeden jeszcze szczegół z końca życia i naukowej karyery naszego Beneventana.

---

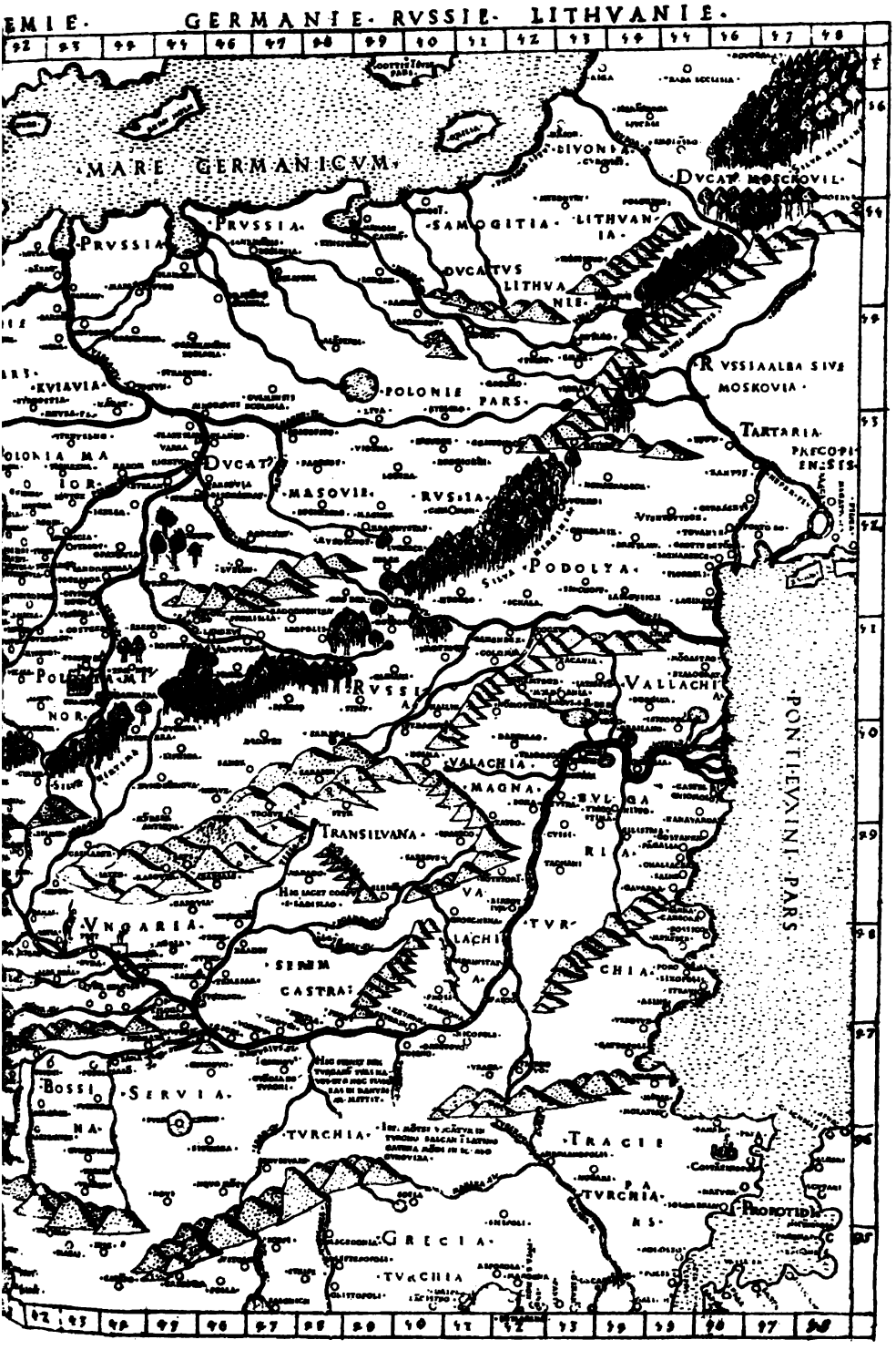
minam tylko dlatego, że na czele tej książki znajduje się życiorys Pighiusa (przez jakiegoś Johannes Guntherus), gdzie jednak o Beneventanie nie znajduję wzmianki. Żeby prawdziwem jego nazwiskiem miało być Upighio, jak chce to mieć Houzeau (l. c.) jest więcej niż wątpliwem.

[1]) Zob. Teodor Wierzbowski, Materyały do dziejów piśmiennictwa polskiego T. I. Warszawa 1900., str. 326.

[2]) Historia de'Giubilei Pontificii celebrati ne'tempi di Bonifacio VIII,... Clemente VII,... di Andrea Vittorelli, In Roma, Per il Mascardi MDCXXV, pag. 347.

[3]) Apologeticum opusculum etc., fol. A_3', C_3' lin. 12 i D_1' lin. 2.

TABVLA·MODERNA·POLONIE·VNGARIE
PARS ANGLIE
OCCEANVS GERMANICVS
DANIS MARCHIA
DATA
HOLANDIA
FRISIA
MAGNOPOLIS
POMERANIA
GELDRIA
DVCATVS CLEVANIE
MARCHA WESTFALIA
MARCHA ANTIQVA
SAXONES
BESTEVALT
GERMANIA
TORINGIA
LVCEBVRG
BOEMIA
SVEVI
AVSTRIA
STIRIA
SVIZERI
CORINTIA
FRIVL
CORVACIA
ISTRIA
MARE ADRIATICVM
ITALIE PARS
18 PARALLELVS
17 PARALLELVS
16 PARALLELVS
15 PARALLELVS
CLIMA SEPTIMVM
PARALLELVS
A SEXTVM


EMIE. GERMANIE. RVSSIE. LITHVANIE.
MARE GERMANICVM.
LIVONIA
DVCAT. MOSCHOVIL.
PRVSSIA.
PRVSSIA
SAMOGITIA.
LITHVANIA.
DVCATVS LITHVANIE.
RVSSIA ALBA SIVE MOSKOVIA.
POLONIE PARS.
TARTARIA.
PRECOPIENSIS
DVCAT.
MASOVIE.
RVSSIA.
PODOLYA.
VALLACHIA.
PONTI EVXINI PARS.
VALACHIA MAGNA.
TRANSILVANA.
VNGARIA.
SERVIA.
TVRCHIA.
TRACIE
TVRCHIA.
PROPONTIDIS
GRECIA.
TVRCHIA

DODATEK I.

Dokumenta i wiadomości źródłowe odnoszące się do Marka z Benewentu.

A) Wiadomości o Marku z Benewentu, znajdujące się u włoskich historyków literatury.

Przeważną część tych wiadomości, skąpych zresztą i powtarzanych przez jednych na wiarę drugich, zawdzięczam panom: prof. Commod. Antonio Favaro w Padwie, tudzież prof. Modestino del Gaizo w Neapolu. Podaję je tu uporządkowane chronologicznie według lat wydania dzieł tych historyków literatury, którzy mówią o naszym uczonym i dołączam do tego uwagi, jakie od wspomnianych dwóch Panów otrzymałem.

a) Biblioteca Napoletana et apparato a gli huomini illustri in lettere di Napoli, e del Regno, delle famiglie, terre, città e religioni, che sono nello stesso regno. Dalle loro origini per tutto l'anno 1678. Opera del Dottor Nicolò Toppi Patritio di Chieti ecc., In Napoli, Appresso Antonio Bvlifon, All' insegno della Sirena. A sue spese. Anno MDCLXXVIII.,

pag. 200: »MARCO BENEVENTANO, Monaco Celestino, scrisse:

De aequinoctiis adversus Albertum Pighium Dialogo impresso Romae. Gisnero in Biblioth. fol. 566. Intitulato:

Apologeticum Opusculum Marco Beneventano Monaco Celestino Authore adversus ineptias Cacostrologi anonimi subcensentis a recentioribus Astrophilis, ac autumantis erratum esse in determinatione Aequinoctiorum ex Ephemeridibus partorum, nec non traditio nova motus octavae sphaerae etc.

Il Pighio scrisse un' altra Apologia contra et egli di nuovo ne mando fuore un' altra in risposta di quella, intitolata: Novum Opusculum Marci Beneventani Monachi Celestini iterum scribentis in Cacostrologum referentem ad Eclipticam immobilem abacum Alphonsinum.

Et ambedue si stamparono nel 1521. Scrisse anco sopra le tavole Geografiche di Tolomeo, et in altre materie simili«.

Prócz tytułów dwóch pism Beneventana, zapisanych ap. Mazzuchelli pod I i II (zob. niżej), niema tu o nim nic więcej. Dwóch dzieł informacyjnych, które wymieniam niżej pod *b* i *c*, nie miałem w ręku, powtarzam więc tylko stamtąd to, co mi donosi prof. Modestino del Gaizo.

b) Tafuri G. Bernardino, Istoria degli Scrittori nati nel Regno di Napoli, Napoli 1750, T. III, p. I, pp. 112—113. — Dà i titoli di tutte le opere. Le notizie biografiche egli attinge del Ciarlante.

Książki Ciarlantego nie zdołałem, pomimo usilnych starań, znikąd wydostać; zdaje się jednak, że niema w niej nic więcej ponadto, co Mazzuchelli umie o Benewentanie powiedzieć.

c) Origlia G. G., Istoria dello Studio di Napoli, Napoli 1754, T. II, pag. 60. — Sono solo 15 versi dedicati a Marco. Dice che le due opere contro Pighio

(il cui nome muta anche in Upighio) furono dedicate a Fabrizio Gesualdo. Conte di Conza.

Wcześniejsze pismo Boneventana, tj. Apologeticum Opusculum jest rzeczywiście dedykowane »Fabritio Gesualdeo, Compsae Comiti literarum portui«, nadzwyczajną tę rzadkość znam bowiem naocznie z egzemplarza rzymskiej Biblioteca Nazionale Vittorio Emanuele (sygnat. 12. 4. F. 16) nadesłanego mi dzięki łaskawemu wstawiennictwu prof. Ant. Favaro. Czyby i drugie Marka pisemko, tj. Novum opusculum etc. było dedykowane tej samej osobistości, nie wiem; najusilniejsze bowiem starania, aby dowiedzieć się o istnieniu egzemplarza tego traktatu w której z większych bibliotek europejskich, pozostały dotąd bezowocne [1]). Błędnem jest to, co powiada Origlia, jakoby Pighius zwał się właściwie Upighio; uważał on widocznie Pighiusa za Włocha, ten jednak wyraźnie sam siebie nazywa »Albertus Pighius Campensis, Germanus«. Zwiódł Origlia innych tym błędnym domysłem; m i. powtarza to za nim J. C. Houzeau (et Lancaster) w swej Bibliographie générale de l'Astronomie, T. I. Bruxelles 1887, pag. 563—564, który sam tych druków nigdy nie widział.

d) Najobfitszy jeszcze zapas wiadomości o naszym Marku zebrany jest w kolosalnem dziele:

Gli Scrittori d' Italia, cioè Notizie storiche e critiche Intorno alle vite e agli scritti dei letterati Italiani del Conte GIAMMARIA MAZZVCHELLI Bresciano, Volume II. Parte II. In Brescia MDCCLX. Presso a Giambatista Bossini. Colla permissione de' Superiori,

skąd czerpali wszyscy później si. Tam na str. 837—838 czytamy, co następuje:

BENEVENTO (Marco da-) Monaco Celestino, fiorì sul principio del Secolo XVI (1). Scrive il Nicastro (2) che insegnò pubblicamente in Napoli la Logica e la Geometria e privatamente la Strologia e la Matematica. Il Ciarlanti (3) giudica che sia quello stesso Marco Abate Beneventano, che per testimonianza d' Andrea Vittorelli (4), fu in riputazione presso a Clemente VII Sommo Pontefice, da cui venne eletto Penitenziare della Basilica Vaticana l'anno 1525. Ebbe il nostro Marco contese col celebre Alberto Pighio Lettore d'Astronomia nella Pubblica Università di Parigi; e diede in luce l'opere seguenti:

I. Apologeticum opusculum adversus ineptias Cacostrologi Anonymi subcensentis a recentioribus Astrophilis, ac autumantis erratum esse in determinatione Aequinoctiorum ex Ephemeridibus partorum, nec non traditio nova motus octavae sphaerae, ecc. Romae 1521 in 4°. A quest' Opera, ch' è scritta contro Alberto Pighio, rispose questi con un Opera intitolata: Adversus novam Marci Beneventani Astronomiam, quae positionem Alphonsinam, ac recentiorum omnium de motu octavi orbis depravavit Apologia, in qua Alphonsina positio demonstratur (5). Parisiis apud Simonem Colinaeum 1522 in 4°. All' Apologia del Pighio replicò il nostro Autore coll' Opera che segue:

II. Novum Opusculum Marci Beneventani Monachi Celestini iterum scribentis in Cacostrologum referentem ad Eclipticam immobilem abacum Alphonsinum. Romae 1522 in 4°.

III. Egli ha illustrata eziandio la Geografia di Tolomeo, come si rileva

---

[1]) W ostatniej chwili dowiaduję się, że jeden egzemplarz tego »białego kruka« znajduje się w British Museum pod sygnat. 8563. b. 27.

della seguente edizione di essa: Claudii Ptolomei de Geographia Libri VIII e recensione Marci Monachi Celestini Beneventani, Joannis Cottae Veronensis, Scipionis Carteromachi Pistoriensis et Cornelii Benigni Viterbiensis. Romae 1507 in foglio.

(1) Non sappiamo perciò con qual fondamento il P. Riccioli nel Tomo III della Chronol. Reform. a car. 259 lo registri sotto l'anno 1400. Forse vi si dee leggere 1500.

(2) Pinacotheca Benevent. pag. 158. Dietro al Nicastro, il quale ne ha fatto menzione anche nella sua Spada di Salomone ecc. stampata in Benevento nella Stamperia Vescovile 1710 in 4°. hanno pure parlato di lui il Sign. Gio. Bernardino Tafuri nel Tomo III dell' Istor. degli Scritt. nati nel Regno di Napoli a car. 112. Di lui hanno altresì fatta menzione il Mireo. De Scriptor. Saeculi XVI sotto al n° 77; il Vossio, De natura artium, a car. 201; il Simlero nell' Epitom. Bibl. Gesneri a car. 124 terg.; il Toppi nella Bibl. Napol. a car. 100 ed altri.

(3) Gio. Vinc. Ciarlante, Memor. Istor. del Sannio.

(4) Istoria de' Giubbilei, Par. III.

(5) Si vegga il Diction. Hist. et Critiq. del Bayle all' Articolo di Alberto Pighio nella nota C. ove corregge il Moreri per aver questi scritto nell' Articolo del Pighio, che il nostro Marco aveva corrotti i sentimenti del Re Alfonso toccanti la situazione dell' ottava sfera.

e) Biografie degli scrittori del Regno di Napoli, Napoli 1814, T. II (non sono numerate le pagine). — Reca un simulacro di ritratto, sotto cui è scritto »Marco Beneventano, Abate Celestino, chiamato lo Fenice dei Matematici; nacque in Benevento alla fine del sec. XV., e morì dopo la metà del sec. XVI«. La biografia è scritta da Giuseppe Boccanera da Macerata. Dice le opere di Marco essere state edite a Benevento (?) nel 1521. Dà come data dell' *Opusculum* (la replica contro Pighio) anche il 1521 (?). Li dice dedicati a Fabrizio Gesualdo. Dall' Ughelli (Italia sacra) estrae che »Marco, vulgo dictus il Celestino di Benevento, Mathematicorum Phoenix, excelluit in caeteris liberalibus artibus«. In base al Vittorelli, ricorda il grado di Penitenziare, che a Marco fu concesso da Clemente VII.

Tę i następującą notatkę otrzymałem również od p. prof. Modestino del Gaizo. Szczegóły podane przez p. Gius. Boccanera świadczą, że dobre miał informacye; skąd jednak wziął on ów wizerunek Marka z Benewentu, jaki dołączył do swego artykułu — z jakiego dawnego portretu, czy może tylko z własnej fantazyi, trudno powiedzieć.

f) Colangelo Fr., Storia dei filosofi e matematici napoletani, Napoli 1834, T. II pag. 262.—Consacra al Marco undieci versi; lo dice Fenice dei Matematici d'Italia. Ricorda che compose commenti sulle tavole di Tolomeo e polemizzò con Alberto Upighio. Rimanda a Tafuri e ad Origlia.

g) Pietro Riccardi, Biblioteca matematica italiana della origine della stampa ai primi anni del secolo XIX.... ripubblicata a cura della Società tipografica Modenese con due nuove Serie di Aggiunte dell' Autore. In Modena, Coi Tipi della Società Tipografica, Antica Tipografia Soliani MDCCCXCIII., mówi o Marku z Benewentu na trzech miejscach tego niezmiernie pracowitego dzieła. Parte Prima, Vol. I col. 116:

BENVENUTO o BENEVENTANO, Marco da Benevento.

V. Mazzuchelli, Gli Scrittori, t. II. part. II, p. 837. — Biografia, ecc. del regno di Napoli, ecc. — Tafuri, Istoria, t. III, par. I p. 112.

1. Tractatus de motu octavae sphaerae, ecc. in 4°.

È registrato dal Libri, *Catalogue* (1861), nr. 3342, il quale lo ritiene stampato circa nel 1480, ed avverte essere opera sconosciuta dai bibliografi [1]). Il Montucla, *Histoire*, T. I, pag. 528, dice que quest' opera fu scritta nel 1350, ma non indica che sia stata dopo stampata.

2. Apologeticum opusculum adversus ineptias Cacostrologi Anonymi..... Romae 1521 in 4°.

Raro. Il Libri, *Catalogue* (1861), nr. 4559, ne registra una edizione di Napoli, dello stesso anno.

3. Novum opusculum in Cacostrologum referentem ad eclipticam immobilem abacum Alphonsinum, ecc., Romae 1522 in 4°.

Il Tafuri, l. c., vi appone la data del 1521. Il Colangelo dice essere scritto contro Alberto Upighio da Parigi.

Parte Prima, Vol. II, col. 113—114, przytacza Ricoardi długi tytuł wydanej przez Marka z Benewentu wspólnie z Janem Cotta edycyi rzymskiej z r. 1507 Geografii Ptolemeusza i przytacza stamtąd niektóre szczegóły. Niema potrzeby umieszczania tu tego opisu bibliograficznego, wszystko bowiem, co w rzadkim tym druku odnosi się do Marka, zestawiliśmy — na podstawie autopsyi — w osobnym ustępie jako załącznik *D.* (zob. niżej).

Parte Prima, Vol. II, Agg. col. 93, podaje dokładniejszy opis dziełka: *Apologeticum opusculum* powyżej przytoczonego (pod l. 2) i to edycyę neapolitańską z r. 1521. in 4°, którą, jak oznajmia, posiada w zbiorach własnych. Na końcu »Impressum Neapoli per Ant. de Frizis Corinal. Anno 1521. Die. 9. Martii«. Jest to więc ta sama edycya, której inny egzemplarz — znany mi naocznie — posiada rzymska biblioteka Wiktora Emanuela. Ponieważ o treści tego traktatu mówię szczegółowo na innem miejscu niniejszej pracy (zob. niżej załącznik *G.*), wolno mi tu na tej wzmiance poprzestać.

W niemieckich źródłach do historyi literatury panuje o Marku głuche milczenie. Jedynie, ile wiem, C. G. Jöcher w Allg. Gelehrten Lexicon I Theil, Leipzig 1750 col. 961, odwołując się na przytoczoną wyżej książkę: Toppi Biblioteca Napoletana, pisze:

»Beneventanus Marcus, ein Celöstiner Mönch von Neapolis, lebte in dem 16. Seculo und schrieb zwey Tractate de Aequinoctiis wider Albertum Pighium«, co dosłownie powtarza wielki Lexicon Zedlera (T. III, pag. 1156.) bez dodania żadnego nowego szczegółu. Zadziwia mię, że M. Ziegelbauer w swej pracowitej Historia rei litterariae ordinis s. Benedicti, Aug. Vindelic. 1754 nic o nim nie umie powiedzieć, mimo że powciągał w swą rzecz pisarzów należących do różnych kongregacyj benedyktyńskich.

---

[1]) Jest to aukcyjny katalog biblioteki sławnego niegdyś historyka nauk matematycznych i zbieracza rzadkości typograficznych, hr. Wilhelma Libri. Zupełny tytuł brzmi: Catalogue of the mathematical, historical, bibliographical and miscellaneous portion of the celebrated library of M. Guglielmo Libri, 2 vols. in 8°, London 1861.

Także i po dziełach o pisarzach duchownych, u Trithemiusa Script. Ecclesiast., Oudin'a (nieukończone) nie spotykam się z naszym Markiem; szczegółowa o Celestyniańskich pisarzach publikacya, taka jak Mabillona o Benedyktynach, Wadding'a o Franciszkanach, Quétif'a o Dominikanach, Bakera lub Sommervogla o Jezuitach, nie istnieje, zdaje się, wcale. Książeczka: D. Celestino Telera di Manfredonia, Historia sagra de gli Huomini illustri per santità della Congregazione dei Celestini, Napoli 1689 in 4° (cytowana przez H. Helyot'a i M. Heimbuchera) nie wspomina — według listownego zapewnienia mię przez prof. Favaro — o Beneweutanie, a zresztą wymienia tylko świętych i świętobliwych tej kongregacyi.

B) Erasm Reinhold o pomysłach Marka z Benewentu w teoryi precessyi.

W rzadkiej dziś książce: Theoricae novae planetarum Georgii Pvrbachii Germani ab Erasmo Reinholdo Salueldensi pluribus figuris auctae, et illustratae scholiis...., Vitebergae 1542, znajdują się dwie wzmianki o Marku z Benewentu zasługujące tutaj na przytoczenie nietylko z powodu ich treści, ale także z powodu okoliczności, które skłoniły Reinholda do ich umieszczenia pomiędzy scholiami. Jeden egzemplarz tego druku, uszkodzony dziś przez robactwo, znajduje się w bibliotece Jagiellońskiej, sygnat. Mathesis 2217 in 8°.

W trzeciej i ostatniej części traktatu mającej tytuł: Theorica motvs octavae sphaerae. na str. e'_8—f'_1, znajdujemy ustęp pod nagłówkiem: Repetitio seu explicatio praecedentium, gdzie Peurbach streszcza poprzednie swe, nużące i rozwlekłe wywody, skierowane do interpretacyi Alfonsyńskiej doktryny precessyi. Do tego ustępu Peurbacha dodaje Reinhold (fol. f'_1,—f'_2) scholium następujące:

»Ex hac prolixa descriptione satis apparet, aliud esse caput Arietis primi mobilis, aliud item caput nonae sphaerae, rursum aliud caput Arietis octavae sphaerae, denique aliud esse intersectionem vernam plani solaris et aequatoris, quam subeunte sole fit vernum aequinoctium. Capita enim Arietis et Librae primi mobilis sunt communes sectiones aequatoris et eclipticae primi mobilis, quas stabiles esse et eadem inclinatione ad aequatorem semper fieri imaginantur. Capita nonae sphaerae sunt centra circellorum. Capita vero octavae sphaerae deliniant circumcurrentes lineas circellorum. Ipsae vero intersectiones non consistunt eodem loco, sed alias accedunt ad intersectiones illas fixas tantisper, donec inter se nihil differant, alias ab iisdem recedunt, quemadmodum praecedenti schemate expressum est.

Verum hic ingens pugna et controversia oritur, utrum illud punctum, a quo tabulae motus numerant .seu loca errantium et inerrantium siderum, sit caput Arietis primi mobilis, an vero ipsa mobilis et vaga intersectio verni aequinoctii. Hoc Benevantanus contendit satis argute et concinne, illud ex communi pene omnium sententia Pighius contra defendit, ac evidenter colligit inde, non fieri aequinoctium vernum dum iuxta tabulas sol in Arietem transitum faciat, sed quinque diebus integris ante, hoc est circa finem 25 partis Piscium. Id quia observationibus manifeste repugnat, non possunt Alphonsinae hypotheses de motu huius sphaerae, absque magno atque confesso errore retineri, sed abolendae potius et assumendae aliae commodiores videntur. Contra

vero Beneventanus ipsam vernam intersectionem esse caput Arietis tabularum adfirmat, quod etsi non temere concedi videtur, tamen Pighius erudite et perspicue ostendit, hoc posito Alphonsinum abacum manifeste secum pugnare, ac sibi ipsi multum adversari. Sicut igitur iuxta communem opinionem, quam Pighius gnaviter adserit, Alphonsinae hypotheses impingunt in observationes manifestas, ita Beneventani speculatio efficit Alphonsinum calculum prorsus a se ipso dissentientem. Vnde facile intelligitur, quantum hisce hypothesibus tribuendum sit«.

Że przecież nie Pighius, a z nim niemal i wszyscy współcześni astronomowie, ale właśnie Beneventanus miał tutaj racyę, wykazuję w osobnym Dodatku. Jeżeli w tym dziwnym sporze co może zastanawiać, to okoliczność, iż ogół ówczesnych uczonych, nie podejrzywając Peurbacha o błąd logiczny, popełniony w jego interpretacyi doktryny Alfonsyńskiej, usiłował tę błędną astronomicznie doktrynę — ale poprawną geometrycznie — ratować zapomocą różnych sposobów naciąganych, albo też (jak Pighius) wręcz krętactwem geometrycznem. Ze słów Reinholda widać, iż znane mu było pisemko Pighius'a (Adversus novam Marci Beneventani astronomiam etc.), w którem autor, lżąc w niesłychany sposób Marka, przywiódł na obronę swych wyobrażeń kilkanaście »argumentów«, zadziwiająco błędnych. Czy taki Reinhold, należący bądź co bądź do najtęższych astronomów pierwszej połowy XVI-go stulecia, nie dostrzegł był tych, w uczoną szatę przybranych pomyłek, czyli też może zamykał już oczy na wątpliwe przynajmniej miejsca powikłanych wywodów Pighius'a w tej kwestyi zdesperowanej, jaką była podówczas teorya ruchu ósmej sfery, tj. zjawisk precessyi, trudno dzisiaj osądzić. Inne jego scholium, które później przytoczę, przemawia jednak raczej za tem ostatniem. Beneventana pomysł częściowego uruchomienia samych punktów równonocnych odrzucił wprawdzie *a limine,* ale i wywodom Pighius'a jakoś nie bardzo dowierzał, skoro — jak to poniżej zobaczymy — wyraża życzenie, iżby ta część astronomii doczekała się swego Ptolemeusza i spodziewa się »z Prus« tego męża i tego dla nauki poratowania. Alluzya ta jest do Kopernika, o którego „nowej astronomii" wiedział już Reinhold, wiedzieli już wszyscy od wiosny r. 1540., a to z pisemka Rhetyka *Narratio prima,* wytłoczonego w Gdańsku w marcu t. r. i na wsze strony rozesłanego. Wydane przez Reinholda teoryki Peurbacha wraz ze scholiami wydawcy opuściły zaś witemberską prasę drukarską »Idibus Aprilis 1542« (taka jest data przedmowy listu dedykacyjnego na wstępie do książki), a więc równo w dwa lata później.

Na karcie f_8 znajdujemy u Reinholda powtórną o Benewentanie wzmiankę. Rozprawia on tam o innych znowu, acz powinowatych szczegółach teoryi ruchu sfery ósmej, a mianowicie tłómaczy, który to łuk — według mniemania ogółu astronomów współczesnych — ma być uważany za nierówność tego ruchu, jakoteż, który punkt równika, a względnie ekliptyki, ósmej sfery czy też dziewiątej, ma być obrany za początek liczonych z zachodu na wschód wzniesień prostych i długości uranograficznych. Nawiasowo wspomnę, że Reinhold pisząc to, korzystał ze starszego komentarza do teoryk Peurbacha, a mianowicie z pisma astronoma padewskiego Mag. Capuanus de Manfredonia, jak to z porównania obojga najoczywiściej wynika (zob. Inkunabuł biblioteki Jagiell. Nr. 895 fol. &$_5$ *recto*); nawet figura geometryczna jest tu i tam dokładnie ta sama, litery w tych samych jej miejscach zupełnie jednakie. Następnie Reinhold tak się odzywa:

»Porro Beneventanus habet aliam παρατασιν. Imaginatur enim centra

circellorum seu capita Arietis et Librae nonae spharae aequabili et uniformi motu removeri a vagis sectionibus aequinoctiorum, perinde ut luna, aut alius quispiam planeta in suo epicyclo ab apogio medio, quod tamen ipsum quoque vagum est et instabile. Sentit ergo centra circellorum non moveri aequaliter a fixa intersectione, nisi integras nonae sphaerae periodos consideres. Deinde aequationem octavae sphaerae intelligit esse arcum mobilis eclipticae interceptum inter duos circulos magnos, quorum alter per centra circellorum et utriusque eclipticae polos incedit, atque aequabilem motum ex ipsius sententia a vaga intersectione conficit, alter vero et per polos et per capita eclipticae mobilis. Haec speculatio etsi arguta videtur, tamen ipsum Alphonsinum abacum evertit, ut evidenter a Pighio demonstratur.

Illud vero, ut reliqua interim taceam, Alphonsinas hypotheses merito suspectas reddit, quod nullum certum locum centris circellorum assignant. His etenim constitutis circa puncta tropica, potest maxima eclipticae mobilis declinatio a fixa discrepare novem gradibus, adeo ut si fixam, verbi gratia, ponamus 23 graduum, mobilis declinatio aut 32, aut 14 tantum grad. constare queat. Vnde apparet satis ineptos esse atque ridiculos, qui censent huius loci inquisitionem curiosam esse ac nulli rei profuturam.

Beneventanus tamen opinatur caput Arietis nonae fuisse anno domini 1519 in 28 gra. et 8 min. Piscium, id est, ante fixam illam sectionem. At Pighius tuetur communem opinionem, videlicet centra circellorum fuisse prope sectiones fixas primo anno dominicae incarnationis, sicut etiam 16 anno post caput Arietis octavae secundum ipsas tabulas tenuit punctum circelli boreale.

Vides igitur optime lector, quam multa sint quasi dedita opera ab Alphonsinis dissimulata. Diserte enim locus assignandus erat centris circellorum pro dato tempore, monstranda distantia mobilis sectionis ab immobili, tradenda ratio numerandi declinationes solis maximas, et anni veram quantitatem ad quodvis tempus etc. Haec vero a Regiomontano iuxta Alphonsinorum sententiam non esse explicata, haud miror, cum eorum hypotheses non sane magni fecerit, ut clare ostendit, tum alibi, tum propositione penultima primi mobilis«.

Zauważę, że obawy Reinholda, jakoby teorya »trepidacyi« zniewalała kąt ε pomiędzy ekliptyką a równikiem do nieprawdopodobnie wielkiej zmienności w obrębie 32° i 14°. były płonne. Jak tam sobie wyobrażali tę rzecz twórcy tablic Alfonsa, niepodobna dzisiaj rozstrzygnąć, pewnem jest wszelako, że z Beneventana interpretacyi tych tablic — jedynej, która nie doprowadza do oczywistych sprzeczności — wynika zaledwo półtora stopnia na ową zmienność. Dodawszy do tego uruchomienie, przynajmniej częściowe, punktów równonocnych i wypowiedzianą wyraźnie zmienność długości roku zwrotnikowego, o czem ani słychu w tablicach Alfonsa, musimy dojść do przekonania, iż te Benewentanina wywody, które uważał on jedynie za interpretacyę tych tablic, były *de facto* nową teoryą precessyi. Na ścisły związek tych jego wyobrażeń z Kopernika teoryą cofania się punktów równonocnych zwróciliśmy uwagę już w tekscie.

— — — — —

Przywiedzione tu dwie, dłuższe wzmianki Reinholda o Marku z Benewentu były nam znane wcześniej od innych o nim wiadomości i one to wznieciły najpierw zainteresowanie się nasze tą osobistością. Zwiększyło się ono niebawem

po dostrzeżeniu charakterystycznych okoliczności, wśród których Reinhold wzmianki te w swej książce umieścił.

Wspomnieliśmy już poprzednio, że autorowi kiedy traktat ten przygotowywał do druku (a więc na krótki czas przed Idibus Aprilis 1542), znane już były istotne punkty »nowej astronomii« kanonika frauenburgskiego, jeżeli nie skądinąd jeszcze, to przynajmniej z *Narratio prima* Rhetyka, dwa lata przedtem wydanej. Świadczą o tem dość liczne miejsca w książce Reinholda z całą oczywistością, pomimo że nie wyczytujemy w nich nazwiska Kopernika. Trzy z pośród tych miejsc zasługują ze wszech miar na przytoczenie.

W liście dedykacyjnym (do księcia pruskiego ex-mistrza Alberta) na czele książki umieszczonym wspomina Reinhold o niezgodności tablic astronomicznych z niebem, wyraża nadzieję, że znajdą się jacyś »praestantes artifices«, którzy zapobiegną tym niedostatkom teoryi i zaraz dodaje (fol. A_8—A'_8):

»Valde gavisus sum cum intellexissem doctissimum quendam virum longo iam usu multis observationibus adhibitis, emendationem ostendere tabularum, quam perfici magnopere opto«.

z czem w najwyraźniejszym związku pozostaje następujący ustęp przedmowy autora (fol. C_7—C'_7):

»Tametsi video quendam recentiorem praestantissimum artificem, qui magnam de se apud omnes concitavit expectationem restituendae Astronomiae, et iam adornat aeditionem suorum laborum, sicut in aliis Astronomiae partibus, ita etiam in hac varietate motus Lunae explicanda δι᾽ ὰι πασῶν dissentire a forma Ptolemaica. Tribuit enim Lunae epicyclum epicycli quo posito, quia necesse est Lunam alias propiorem fieri centro primi epicycli, alias ab eodem remotiorem, sequitur etiam ob eam causam variari ipsas aequationes, de quibus dictum est, perinde ut alias variantur aequationes propter accessum et recessum centri Epicycli a terris«.

Że Reinhold miał tu Kopernika na myśli, nie może ulegać żadnej wątpliwości. Nie istniała bowiem żadna inna, prócz Kopernikowej, teorya księżyca, w którejby ruch satelity ziemskiego wytłómaczony został zapomocą dwóch epicyklów. Ptolemeusz i wszyscy następni używali w tym celu koła mimośrodkowego (excentryka) z jednym tylko epicyklem. Wszelką pod tym względem wątpliwość uchylają inne znowu dwie wzmianki Reinholda, jakie zaraz przytoczymy, a tem dla nas ważniejsze, iż pozostają w najściślejszym związku — rzeczowo i tekstualnie — i z Kopernika teoryą precessyi i z wywodami wymienionego tu znowu Beneventana.

Na kartach e'_2—e_8 czytamy mianowicie następujące *scholium* Reinholda:

»Est vero et hoc sciendum, Ptolemaeum in motu octavae sphaerae haec duo considerare, progressus stellarum fixarum, deinde et apogiorum planetarum. Recentiores autem plura adjicere coacti sunt observationibus quibus explorabant apogia et stellas fixas non tantum progredi, idque inaequaliter, verum etiam mutari diuturnitate temporis anni quantitatem, et maximas solis declinationes. Quare longe aliam rationem motus octavae sphaerae susceperunt, ut earum apparentiarum causas monstrare possent, quae tamen ratio haudquaquam cum observationibus congruit. Itaque cum hae artes iam diu desiderent aliquem Ptolemaeum, qui labentes disciplinas restituat, ac in viam revocet, spero cum nobis tandem ex Prussia obtigisse, cuius divinum ingenium

tota posteritas non immerito admirabitur. Verum denuo audiamus Purbacchium tradentem non Ptolemaica, sed Alphonsinorum et Thebitii dogmata«, mówiące najoczywiściej o Koperniku i o jego teoryi precessyjnej, streszczonej zwięźle w Rhetykowskiej Narracyi. Zaraz na karcie następnej (fol. e_4) Reinhold wspominając o najciemniejszej części Alfonsyńskiej doktryny (którą Peurbach dziwnem przeoczeniem jeszcze bardziej zaciemnił) powiada m. i.

»Hic alii a Purbacchio dissentiunt, et adfirmant Alphonsum hoc loco nihil discrepare a Thebitiana hypothesi, de qua infra. Porro non difficulter assequetur has Alphonsinorum speculationes et theorias, is qui supra tradita de parallaxi et apparente coïtu luminarium recte percepit. Non enim libet mihi pluribus commentari in speculationem non modo obscure propositam, verum nullis etiam nixam fundamentis et observationibus. Si qui autem prolixiores disputationes de hac Alphonsinorum speculatione videre cupiunt, hi legant scripta Beneventani cuiusdam et Alberti Pighii Germani. Profecto enim verissimum est, sicut egregie explicat Pighius, quod Alphonsina speculatio multis modis se ipsam elidat ac conficiat, etiamsi Beneventani imaginationem sequamur«.

Z ostatniego zdania wynika, iż Reinhold nie znał pisma Benewentana *Apologeticum opusculum* a o jego pomysłach w teoryi precessyi wiedział tyle tylko, ile polemizujący z Markiem Pighius stamtąd przytacza — nie zawsze wiernie. Nie jest bowiem prawdą, co Reinhold powiada, że w precessyjnych tablicach Alfonsa znajdą się sprzeczności chociażby się je interpretowało według Benewentana; tak twierdził wprawdzie Pighius nie przeczuwający geometrycznego błędu w Peurbachowskiej interpretacyi, a Reinhold obydwom ostatnim zbytnio zaufał. Owszem, daje się wykazać nietrudno, że przyjąwszy zasady Beneventana odtworzy się precessyjne tablice Alfonsa bez żadnej w nich sprzeczności wewnętrznej. Inne to jednak pytanie, ażali twórcy tych tablic w taki sam jak Benewentanin sposób wyobrażali sobie mechanizm ruchu sfery ósmej. Z matematycznego punktu widzenia zadanie to jest bowiem nieoznaczone, bardzo więc jest to możliwem, że te same co u Alfonsa zestawienia liczb dałyby się otrzymać także, używając foronomicznych zasad odmiennych od tych, jakie przyjął Benewentanin. Ale to tutaj tylko nawiasem, rzeczy tej bowiem poświęcam szczegółowy wywód w osobnym Dodatku.

Wreszcie na karcie zaraz następnej (fol. e_5), a w związku z tym »drugim Ptolemeuszem«, którego przyjścia z Prus Reinhold oczekiwał, zwracał się on raz jeszcze przeciw twórcom tablic Alfonsa, którzy »nullas suarum hypothesium caussas scriptas reliquissent, sed saltem nudas tabulas etiam sine canonibus, quos vocant, quasi nebulas quasdam studiosae posteritati obiecissent«, wyraża powątpiewanie, iżby Alfonsyńska długość roku zwrotnikowego (365 d. 5 h. 49 m. 16 s.) opartą niegdyś została na jakich obserwacyach, a wypowiedziawszy podejrzenie, iż cała u Alfonsa ruchu doktryna sfery ósmej zasadza się na »superstitioso fundamento« dodaje bezpośrednio:

»Spero autem nos, ut dixi, propediem meliora habituros de motu octavae sphaerae«,

widocznie znowu Kopernika mając tutaj na myśli.

Tem poprzedziwszy, zwracam się teraz do okoliczności — wielce znamiennych—jakie towarzyszyły wszystkim tym wynurzeniom Reinholda.

Edycya komentarzów Reinholda do teoryk Peurbachowskich, z której zaczerpnęliśmy wszystkie te szczegóły, jest z kwietnia r. 1542, a była ona już

drugą z kolei. W pierwszej edycyi, wyszłej Vitebergae 1535, niema tak o Benewentanie jak i o Koperniku ani słowa. Jest to zadziwiającem, przynajmniej co do pierwszego, pisma jego bowiem o ruchu sfery ósmej tudzież pamflet Pighius'a skierowany przeciwko Markowi, znany Reinholdowi niewątpliwie, wydane zostały w latach 1521 i 1522, a więc kilkanaście lat wcześniej. Widocznie nie znał ich jeszcze Reinhold wówczas, kiedy przysposabiał do druku pierwszą swych komentarzów edycyę, tak samo jak nie znał jeszcze nowych w astronomii pomysłów kanonika frauenburskiego, o którego nawet istnieniu nie wiedział zapewne jeszcze podtenczas. Jak to już raz wspomnieliśmy, przytoczone przez nas wzmianki Reinholda o Koperniku znajdujące się w drugiej, ale tylko w drugiej edycyi książki, pisane były przezeń najoczywiściej pod wpływem świeżo (marzec 1540) wydanej Narracyi Rhetykowskiej, którą — wiemy to doskonale — Rhetyk zaraz z pod gdańskiej prasy drukarskiej rozesłał różnym swoim znajomym i przyjaciołom: tak m. i. Schonerowi do Norymbergi, Achillesowi Gassarowi do Feldkirch i innym, które to egzemplarze, z własnoręcznemi Rhetyka dedykacyami tym to osobistościom, dotąd się dochowały. Stamtąd to więc Reinhold zaczerpnął owe, gęsto po całej książce — zawsze w drugiej dopiero edycyi — rozsypane wzmianki o Koperniku i aluzye do jego pomysłów, czego część jedną podaliśmy wyżej w brzmieniu dosłownem. Ale stamtąd również dowiedział się on o istnieniu pism Beneventana, którego nazwisko wymienia Rhetyk w swojej Narracyi z predykatem „*doctissimus*“, a którego pomysły odnoszące się do ruchu sfery ósmej przytacza ostatni właśnie w związku z Kopernikową teoryą precessyi. Czytamy bowiem tam, co następuje (ed. Thor. pag. 455—456):

»Quantitatis anni ab aequinoctiis specialis consideratio.

Plerique in emendatione Calendarii diversas etiam quantitates anni ab authoribus constitutas, sed confuse enumerant, neque quicquam determinant, quod certe mirum in tantis mathematicis. Vides autem, doctissime D. Schonere, quatuor ex praedictis causas inaequalis motus solis ab aequinoctiis, inaequalitatem praecessionis aequinoctiorum, inaequalitatem motus solis in ecliptica, decrementum eccentricitatis, denique apogii duplici de causa progressum, quare et iisdem de causis annum ab aequinoctiis minime aequalem esse posse Ptolemaeo quidem facile ignosci potest, quod aequalitatem ab aequinoctiis sumendam posuit, cum stellas fixas in consequentia moveri, locumque apogii fixum statueret, neque eccentricitatem solis decrescere; quomodo autem alii se excusare velint, ego non video. Etsi namque concederemus eis stellas et apogium solis eodem motu in signorum consequentiam ferri, nihilque propterea de tempore ab aequinoctio vero in rei veritate mutari, sed potius propter instrumentorum defectum, omnem (quod tamen dicere, nostra aetate foret absurdissimum) diversitatem contingere, siquidem apogii solis progressus parum admodum quantitatem anni mutat: tamen non ideo sequetur, solem regulariter ad aequinoctium verum semper aequali tempore redire, quemadmodum lunam dicimus regulariter ab apogio medio epicycli elongari, ad idemque aequali tempore reverti, ut doctissimus Marcus Beneventanus ex Alfonsinorum sententia refert. Nam....«.

Słowa te, jak wogóle cała Narratio Rhetyka, pisane były »in Musaeo nostro Varmiae« po kilkutygodniowym zaledwo pobycie jego u Kopernika, który — mamy na to mnogie świadectwa — inspirował swego młodego gościa podczas

redagowania tego pisemka, a niepodobna wątpić, że sam Kopernik rzetelnie — κοινωνικῶς, jak przyświadcza to znowu Rhetyk — zwierzył się mu o filiacyi swojej teoryi precessyi z pomysłami Beneventana w tej samej materyi naukowej. Przytoczony co dopiero ustęp Narracyi musiał, rozumiemy to teraz, podniecająco oddziałać na Reinholda pracującego nad nową edycyą swych komentarzów, zainteresować go Benewentaninem, o którym wpierw mało co, albo i nic może nie wiedział. Za powrotem swym do Wittembergi, w późnej jesieni r. 1541.. umiał Rhetyk niejedno jeszcze dopowiedzieć ustnie koledze swemu Reinholdowi, czego nie domówił był w publicznem o swej warmińskiej wyprawie sprawozdaniu, w Narracyi. Godzi się domyślać, iż w pogadankach tych Rhetyka z Reinholdem musiała być mowa nie tylko o Koperniku, ale i o bolońskim koledze jego Benewentanie, o jego pomysłach, w ten bowiem tylko sposób daje się pojąć i wyrozumieć przyczyna, która sprawiła, że Reinhold w swych komentarzach nazwiska obydwóch związał z nową teoryą precessyi. Ustępy o Benewentanie, które przywiedliśmy, znajdują się już na samym końcu książki Reinholda: Rhetyk stanął w Witemberdze gdzieś w październiku lub listopadzie 1541, książka opuszcza prasę aż w kwietniu 1542; było więc dość czasu, ażeby przed ukończeniem jej druku skorzystać jeszcze niejedno z ustnych rewelacyj tego wysłannika uczonych witemberskich i norymberskich.

C) Świadectwa pobytu Marka Benewentanina w Bolonii co najmniej w pięcioleciu 1494—1498.

1. Inkunabuł opisany w dziele: Repertorium bibliographicum .... opera Ludovici Hain, Voluminis I Pars I, Stuttgartiae et Lutetiae Parisiorum 1826, pag. 178. col. 2, Nr 1477:

»Secundus sententiarum sancti Thome Aquinatis ordinis predicatorum«, prócz tego na k. tytułowej nic więcej, żadnego wstępu lub dedykacyi. Na końcu druku (fol. C 8, col. 2) czytamy: »Explicit scriptum Angelici doctoris sancti Thome Aquinatis ordinis Predicatorum in secundum sententiarum: accuratissime emendatum: per venerabilem patrem fratrem Paulum Soncinatem ex eodem ordine, sacrarum litterarum perspicacissimum baccalarium: Nec non diligentissime revisum: per venerabilem patrem fratrem Marcum de Benevento ordinis sancti Benedicti congregationis Celestinorum: artium baccalarium. Impressum Bononie impensis Benedicti Hectoris bononiensis. Anno xpi MCCCCLXXXXIIII. die vigesimo septimo Madii (sic). Joanne Bentivolo secundo reipublice Bononiensis habenas feliciter moderante. Laus Deo«, in folio, typ. goth.

Tekst składa się z ustępów Libri Sententiarum (dawna nazwa Dogmatyki) Piotra Lombarda wytłoczonych grubszym drukiem, po których drobniejszym następuje komentarz św. Tomasza z Akwinu. Prócz przytoczonej niema w tym paleotypie drugiej wzmianki o Marku z Benewentu.

Bardzo rzadkiego tego druku egzemplarz posiada biblioteka Jagiellońska (sygnat. Incun. 1927): ten mam przed oczami; inny znajduje się w British Museum (sygn. 3832. f. 2).

2. Inkunabuł opisany w dziele: G. W. Panzer Annales typographici, Vol. I, Norimbergae 1793, pag. 228, Nr. 185, bardziej szczegółowo apud Hain Repertorium bibliogr. Nr. 11, 951:

Guillelmi Ockam Summulae in Aristotelis physicam: »Venerabilis inceptoris fratris Guilielmi de villa Hoccham Anglie . achademie Nominalium Principis, Summule in lib. physicorum adsunt«. — Fol. 1′: »Frater Marcus Alexandreus de Beneuento ordinis Celestinorum Domino Magistro Alexandro de Achillinis Bononiensi artium et medicine doctori optimoque philosopho. S.«, list dedykacyjny, którego tekst umieszczamy poniżej. — Fol. 466, na końcu foliantu: »Expliciunt auree summule in lib. physicorum Fratris Guilielmi de villa Occham Anglie: Academie Nominalium principis, sacrarum litterarum professoris ex ordine minorum: Correcte vigili studio ac labore Uenerabilis patris fratris Marci Alexandrei de Beneuento Congregationis Celestinorum: ordinis diui Benedicti artium bacchalarij. Impresseque Bononie impensis Benedicti Hectoris Bononiensis Uiri solertissimi. 1494. idibus decembris. Jo. Bentiuolo secundo merito regnante«, in folio, typ. goth. Na końcu dwa epigrammata Petri Garaotti et Jo. Fr. Signoretti z pochwałami dla wydawcy, tj. Marka.

Biblioteka Jagiellońska nie posiada tego nader rzadkiego druku; list dedykacyjny, o którym wspomnieliśmy wyżej, podajemy tu według egzemplarza ces. biblioteki nadwornej w Wiedniu. Kopię jego zawdzięczamy uprzejmości p. Dra Roberta Schrama, kierownika biura geodezyjnego i docenta na uniwersytecie wiedeńskim. Po nagłówku, który już przytoczyliśmy, następuje:

»Ex maximorum philosophorum fontibus ausi, Prestantissime Doctor, Virtutem tante vis esse, ut eos qui ea prediti sunt, etsi nusquam vidimus quodammodo diligamus et amemus. Quo cum ita sit, qua te optimum philosophum prosequar benivolentia, qua complectar charitate, qua denique observantia tibi obtemperabo: quem sapientissimum non solum intueor, verum etiam te sum in discendis litteris usus socio atque adiutore optimo. Est hoc quippe dii immortales tam preclarum divine virtutis munus: ut eius maximo beneficio te non humanum, sed pene divinum omnes arbitrentur. Is enim Alexander es: quem omnes merito admirant, omnes predicant, omnes denique uno ore unaque sententia Achillinum suum et extollunt et in deorum numerum reponendum ducunt. Extant preterea emendatissime et emuncte inventiones tue: quas quidem quanta eloquentia: quanto dicendi lepore: quanta sapientia expolivisti, res ipsa loquitur. Haud equidem scio, quid tersius, quid mundius, quid purius, quid prestantius inveniri possit: cum he miram ingenii promptitudinem preseferant et solertiam. Ex quo nemo est qui ambigat quin is futurus sis: qui si: quod dii faxint: etate processeris: Illum Alexandrum perypateticum non solum equaturus, verumetiam superaturus sis. Quoniam autem verus amor veraque benivolentia minime iudicari potest nisi aliquod tanquam ex auro experimentum visum fuerit Duxi ego: cuius consuetudinis semper fuit eos: qui sapientiam cum eloquentia coniunxerunt et diligere et vehementer amari, sumi esse consilii aliquo te munere prosequi: quo intelligas me in te amando benivolentie principatum obtinere. Quoniam autem philosophum decet, ut cum tuo Averroe optimo ac divino philosopho loquar. aurum et pecuniam . que quidem bona ac nescio an omnino bona sint existimanda tanquam fragilia et futilia nobis auferri et erripi possunt: cum fortune subiaceant ictibus vilipendere presertim cum non ignores pecunie vilitatem. et quod in ea studiositas unum est: Hec enim bona tanquam externa longe a corporis dignitate superantur: de desideriis preter naturam cogitavi summe esse sapientie et prudentie te his muneribus prosequi: ex quibus si non maximam utilitatem, non mediocrem admi-

nus voluptatem percepturus, presertim cum his delectari soleas: que non habeant quicquam cum iniquitate commixtum. Cum animadverterem igitur in huius alme ac opulentissime civitatis gymnasio, in quo sub te quam optimo militavi principe Invictissimorum nominalium nostrorum libros tanquam oppressos et calcatos existere. institui omne ope et omni conatu eos veluti deperditos ab inferis ad superos, a tenebris impressione ad clarissimam lucem excitare. quo quivis possit ex his et immediocrem utilitatem consequi et non parvam sibi laudem vendicare. Quare, prestantissime philosophe, Domini magistri Gulielmi de Occham optimi philosophi emendatissimam et subtilissimam physicam pro tuorum erga me [beneficiorum] minima satisfactione tibi impressam dono. ut intelligas me ab ingratitudinis nota: a quo sane vitio semper abhorrui, longe abesse. Eam ut pro tua: que summa est humanitate accipias, te oro, te obsecro atque obtestor. Talem enim sapientiam talemque eloquentiam sapiunt, ut nihil sapientius, nihil eloquentius. salva realistarum pace. inveniri possit. Vale Fratremque Marcum tuum commendatum habeas: quo cum voles pro tuo iure omnibus in rebus usurus sis.

Po erga me wypadł widocznie jakiś wyraz z tekstu; uzupełniłem lukę domyślnem *beneficiorum* w nawiasie [ ].

3. Inkunabuł opisany u Panzer'a l. c. pag. 232. Nr. 217, bardziej szczegółowo u Haina l. c. Nr. 11.950:

Ockam Guilielmus: »Expositio aurea et admodum utilis super Artem veterem edita per venerabilem inceptorem fratrem Guilielmum de Occham cum questionibus Alberti parvi de Saxonia«. — Fol. 1′: »Joannes Batista Millanus artium liberalium cultor Joanni Trechsel achademie nominalium decoratori S. P. D.«, list dedykacyjny, poczem ośmiowiersz pod nagłówkiem: »Alexander Mazolus de Bononia Philippi filius fratri Marco suo, operis illustratori. S.«. — Fol. 9: »Incipiunt isagoge Porphirii ad categorias Aristotelis«.— Fol. 131. col. 2.: »Et sic est finis tum expositionum super totam artem veterem secundum mentem Vener. inceptoris fratris Guilielmi de Ocham Doctoris plusquam subtilis ex ordine fratrum minorum veritatum theologicarum magistri cantatissimi ac logicorum acutissimi, sacre schole invictissimorum nominalium principis. Tum profundissimarum questionum Alberti parvi de Saxonia eiusdem schole alumni. Que omnia correxit ac ordinavit frater Marcus de Benevento artium bachalarius sacre religionis Celestinorum sub regula beati Benedicti eidem academie deditissimus. Impensis prudentissimi viri Benedicti Hectoris bononiensis. artis impressorie solertissimi Bononieque Impressa sub Anno domini. 1496. die vero. XII. Julii«, in folio, typ. goth. et rom.

4. Inkunabuł opisany u Hain'a l. c. Nr. 11.952:

»Magistri Guilhelmi de Ockam super potestate summi pontificis octo questionum decisiones«. — Fol. 1′: »Iodocus Badius Ascensius. F. Marco Alexandreo de Benevento: Celestinorum ordinis divi Benedicti observantissimo: artiumque bonarum professori, inter eos quos nominales vocant peritissimo: salutem dicit«, list dedykacyjny z datą: »Ex Lugduno ad calendas octobrias Anno salutis nostre. MCCCCXVI« (sic! błąd drukarski zamiast MCCCCXCVI, tj. 1496).— Fol. 2: »Octo questionum super potestate ac dignitate papali opusculi argutissimi quod M. Guilhelmo de Ockam ascribitur: incipit ipsius autoris prefatio in qua institutum ac intentum suum explanat«. — Fol. 42 col. 2: »Impressum est hoc opusculum quanta maxima per exemplariorum penuria atque mendositate fieri

potuit diligentia. M. Johannis Trechsel alemanni in civitate Lugdunensi. Anno salutis nostre. 1496. die vero octavo octobris«. in folio. typ. goth.

Jeden egzemplarz tego bardzo rzadkiego druku posiada biblioteka Jagiellońska (sygnat. Incun. 898 przy Incun. 896 + 897); według niego to podajemy tu brzmienie wspomnianego już wyżej listu dedykacyjnego. Po nagłówku już przytoczonym czytamy, co następuje:

»Recte mediusfidius atque prudenter, suavissime ac longe venerande pater Marce: vitam tuam instituisse mihi comprobaris: qui tuis sacris lucubrationibus omnes artium bonarum professores longe lateque demeruisti. Enimvero nihil istac etate tua dignius efficere posses: quam ut optimo cuique viro facile charissimus evadas: et etati adhuc imbecilliori ad virtutem incumbenti: ex editiori quodam loco dexteram miseratus porrigas. Quas res abundantissime deplevisti: non solum quia optimos auctores aut hominum negligentia aut temporum sevitia pene laceros et situ victos: integros nitidosque ac omni ex parte castigatos in lucem effers: verum etiam atque eo quidem candidius quod coadiutores tuos pro merita laude undecunque extollere conaris. Inter quos M. Joannes Trechsel artis impressorie studiosissimus non minimam sibi partem agnoscit: quem tuis classicis bonisque cohortationibus usque adeo incensum reddidisti: ut non sit fere terrarum angulus quo pro comporiendis professionis istius operibus non transmiserit. Beneficentia autem tua qua laborum ac studiorum tuorum amplissimam gloriam in expositionem veteris artis Magistri Guilhelmi de Ockam nomini ipsius dedicasti: sane rubicundum atque anxium dedisti. Rubicundum quidem quod se tali nequaquam dignetur honore: anxium vero: quia dignas satis gratias paternitati tue referre non possit. Novit enim vir ille prudentissimus: que in amicitia servande sint leges: quippe qui more foracium agrorum longe plus quam acceperit reddidisse velit. Quocirca patientor ferre non potest: quod hactenus saltem paria ac tantumdem rettulisse datum non sit. Veretur enim pessime ne forte ingratitudinis vitium: quod non modo barbararum gentium: sed etiam ferarum plurime devitarunt: incurrisse censeatur. Ceterum tametsi quam plurima tue beneficentie iampridem paret cudatque munuscula: uno tamen atque eo quidem exiguo: sed non contemnendo opusculo Marcum suum interea donatum voluit. Impatiens etenim more rerumque suarum preceps semper ing nuus conspicitur amor. Atque adeo ne te suspensum teneam: cum hisce diebus Summa de ecclesia domini Joannis de Turrecremata cardinalis sancti Sixti: cum LXXIII questiunculis ex sancto Thoma per eundem collectis: tersius pro veteri more coimpressisset: in qua quidem summa multa de romani pontificis conciliorumque universalium potestate atque dignitate fideliter disquiruntur: in mentem venit opusculi octo questionum super apostolica atque imperiali maiestatibus a supradicto magistro Guilhelmo de Ockam nominalium (ut aiunt) inceptore atque principe et docte et vafre compositi. In quo calliditate atque acumine ingenii sui fretus: nonnullis imperitioris turbe hominibus labyrintheas fere ambages struxisse visus est: ut nesciant (quid enim imperiti sciant?) unde ingressi reditum petant. Nam et auctor ipse in quam sententiam eat . uti in dyalogo: ita in hos quoque opusculo latere voluit: verum ne quis errore istoc deterritus pedem referat: Trechsel noster dedalea et arte et pietate preditus filium quo ceca regant vestigia ingressuris prebuit: atque (ne ipse quoque labyrinthum facere videar) argumentationibus suas quibusque solutiones consignatas dedit. Et quantam maximam potuit diligentiam adhibuit, ut

castigatius emitteret. Quodquidem opusculum tametsi norit Marco suo quam charissimum fore: ne tamen ab imperitioribus, qui molem non salem librorum emunt, propter exilitatem vilipendatur: admonitos facere iussit: uti compluria optimi maximi rerum artificis dei nostri ornamenta: maiorem sepe gratiam maiusque precium in oculis hominum obtineant, quod parvo et exili sint corpore. Nam et uniones exiguos longe pluris haberi conspicimus: ac sepe ingentes solido de marmore ianos. Aut etiam excisos paria de rupe colossos: sed hec missa facio. Te vero doctissime Marce exoratum velit, ut hoc tenue donum humaniori fronte suscipias longe maiora sub nominis tui dexteritate ab ipso propediem imprimenda opitulaturus. Nam (sit modo vita comes) efffcere pretendit, ut Marcus suus qui non modo Bononiensi gymnasio, sed vel toti Italie multo est ornamento: amplissimis Germanie, Galliarum Hispaniarumque regionibus: olim iam notissimus: suis preconiis (quo ad eius fieri potest) multo reddatur notior. Quod quia effectum quam dictum malit finem facio. Vale. Ex Lugduno ad calendas octobrias Anno salutis nostre MCCCCXCVI«.

Z początkowych zdań i z zakończenia tej dedykacyi zdawałoby się wynikać, że Marco Beneventano był nietylko uczniem, ale później także i profesorem na uniwersytecie bolońskim. Poszukiwania, jakie na moją prośbę zarządził był (w lutym r. 1900) w tamtejszem archiwum p. Antonio Favaro, prof. uniwersytetu w Padwie, nie doprowadziły jednak pod tym względem do rezultatu dodatniego. W siedmiu seryach aktów i dokumentów: Partiti del Reggimento; Mandati di pagamento del Reggimento; Rotuli dello Studio; Minute dei Rotuli; Quartironi degli stipendi dei Professori nello Studio; Appuntazioni dei Lettori, a wreszcie Serie Instrumenti e scritture del Reggimento, jakie od r. 1490. do 1500. przeglądnięto, nie znalazł się żaden ślad profesury Marka. Wyraz »professor«, jakiego użył tu Jodocus Badius, odnosił się więc zapewne do roli, jaką nasz Benewentanin odgrywał w owej Akademii nominalistów, złożonej przeważnie z członków uniwersytetu bolońskiego.

5. Inkunabuł opisany u Hain'a l. c. Nr. 8763:

Holkot Robertus ord. Praedic. Quaestiones super IV libros Sententiarum. »Magistri Roberti Holkot. Super quattuor libros sententiarum questiones. — Quedam conferentie. — De imputabilitate peccati questio longa. — Determinationes quarundam aliarum questionum. — Tabule duplices omnium predictorum« — Fol. 1′ list dedykacyjny, o którym niżej. Na końcu druku: »Registrum. Huius operis diligenter impressi Lugduni a magistro Johanne Trechsel alemanno . anno salutis nostre . MCCCCXCVII . ad nonas Aprilis . charte consignate huiuscemodi characteribus.....«, in folio, typ. goth.

Druk ten znajduje się w bibliotece Jagiell. (sygnat. Incun. 653, opr. przy Inc. 652); według niego podaję tu wspomnianą już dedykacyę w skróceniu, pomijając mniej interesujące nas tutaj jej ustępy.

»Iodocus Badius Ascensius. F. Marco Alexandreo de Benevento Celestinorum ordinis divi Benedicti observantissimo: artiumque bonarum peritissimo: viro preter ceteros dilecto: salutem dicit.

Quotienscumque ad vite tue animique candorem. suavissime Marce: mentis oculos appello: multa sane occursant: que tuam mihi paternitatem et charissimam et imprimis mirandam faciunt. Siquidem cum ad religionis integritatem, morum pulchritudinem: doctrineque catholice sanctitatem aspicio: dignus profecto mihi videris..... Cum vero ad phisicas metaphisicasque ac plane philosophicas

disquisitiotes tuas: longe dignissimus ..... denique cum ad sacras lucubrationes tuas ..... vigilantiam: quas et bonis libris recognoscendis: et bonis adolescentibus erudiendis et bonis viris demerendis abundantius impendis ..... M. Johannes Trechsel alemannus impressorum Lugdunensium facile peritissimus ..... superiori anno .... Guilhelmi de Ockam ..... M. Roberti de Holkot ..... Tu autem suavissime Marce cui nuncupationem istam iocundam fore firmissime confido ..... humane precor suscipias. Vale. Ex Lugduno . XII . Kalendas Maias . Anno salutis christiane 1497«.

Na końcu druku pod nagłówkiem: «Jo . Badius Ascensius Marco Beneventano S.« umieszczony jest epigramat (czworowiersz) z pochwałami.

6. Ludwik Hain w Repert. bibliogr. przytacza dalej pod N. 11949. opis druku (którego jednak sam nigdy nie widział):

»Logicorum acutissimi summa totius logice magistri Guilhelmi de Occham ex ordine fratrum minorum venerabilis inceptoris: in omnium disciplinarum genere doctoris plus quam subtilis«. — Fol. 1': »Frater Marchus de Benevento religionis Celestinorum sub regula beati Benedicti inter eos quos nominales vocant minimus: Domino Ioanni Antonio de Albergatis Bononiensi canonico cathedralis ecclesie sancti Petri de Bononia S. P. D.«, list dedykacyjny; fol. 2: »Commendatio Logice ....«. — Na końcu druku: »Explicit magna constructio logice magistri Guilhelmi de Hoccam anglici ex ordine Fratrum Minorum logicorum acutissimi: Sacre Schole invictissimorum Nominalium inceptoris in omnium disciplinarum genere Doctoris plusquam subtilis. Quam correxit summa diligentia frater Marcus de Benevento congregationis Celestinorum sub regula beati Benedicti. Qui et etate nostra veram Nominalium academiam in Italia suscitavit: quam infecti gustu prosternebant. Impressaque est Bononie non parvo ere Benedicti Hectoris Bononiensis artis impressorie viri solertissimi . Ioanne . II . Bentivolo Bononiam illustrante . die sexto Aprilis 1498«, in fol. min., typ. goth.

Druk ten jest dzisiaj nadzwyczajną rzadkością bibliograficzną; jeden jego egzemplarz znajduje się (według informacyi dostarczonej mi przez pannę Annę Parker z Oxfordu) w British Museum (sygn. 29. f. 17), inny w bibliotece uniwersyteckiej (czy też miejskiej?) w Bolonii, jak to wynika z cytatu p. Dra Carlo Malagola w dziele Della vita e delle opere di Antonio Urceo detto Codro, In Bologna 1878, pag. 295. Biblioteka Jagiellońska, uniwersytecka i Ossolińskich we Lwowie, uniwersytecka i ces. nadworna w Wiedniu nie posiadają tego inkunabułu.

Na końcu druku (fol. 95') znajdują się dwa epigrammata skierowane do Marka z Benewentu. Z nich jeden (14 wiersz) ułożył sławny bolończyk Camillo Paleotti młodszy (+1530): wychwala tam »presbytera Marka« za pracę nad oczyszczeniem tekstu logiki Ockama, który to tekst był wpierw przepełniony błędami:

»Okam, squalidus, horridus, lacerque,
Ingens o scelus! hactenus fuisti,
Nondum Felsineae patens iuventae.
Obductus carie, cibusque blattis
Longo tempore sordidis relictus.
Nunc splendens ades, integer, venustus,
Formosus, tibi lora rubra et acri
Rasus pumice surgis expolitus:

Te pictum minio, nec umbilicis
Fraudatum, dialectici frequentant.
Hoc Marcus tibi prebuit sacerdos:
Huic debes; miseratus ille solus
Te lucem revocavit in serenam
Ut quondam pia Virbium Diana«.

Kto był autorem drugiego z owych epigrammatów, nie wiem dotychczas: pomimo usilnych starań nie zdołałem uzyskać odpisu tak z tego wiersza, jakoteż owego listu dedykacyjnego Benewentanina do Jana Antoniego de Albergatis. Przytoczony co dopiero epigrammat Kamila Paleotti znam tylko z przedruku u Malagoli l. c. pag. 295 – 296.

Dodam jeszcze, że także druk: Dialogus Guillelmi Ockami. Disputatio inter Clericum et militem super potestate Prelatis ecclesie atque Principibus terrarum commissa in forma dialogi, Parisiis (typ. Ascensianis) 1498 in 4°, opisany bardzo pobieżnie u Hain'a l. c. Nr. 6121 (sam bowiem nie widział tego druku) będzie prawdopodobnie zawierał jakieś wzmianki o naszym Benewentaninie.

7. Wcześniejszym od wymienionych powyżej sześciu druków będzie paleotyp przytoczony w dziele: G. W. Panzer, Annales typographici etc. Vol. IV, Norimbergae 1796, pag. 255 pomiędzy drukami bolońskimi Nr. 310. (krótki opis ma także Fossi T. II pag. 768):

»Logicula Pauli Veneti correcta per venerabilem patrem fratrem Marcum de Benevento ordinis s. Benedicti Congregationis Celestinorum: artium perspicacissimum baccalarium«. Na końcu: »Finis logicule Magistri Pauli Veneti: accuratissime atque diligenter emendate .... intuitu et ob rogatum Benedicti Hectoris Bononiensis: Cuius impensis hoc opusculum est impressum Bononie. Die ultimo Junii. Joanne Bentivolo secundo merito regnante«, s. a. in 4° min., typ. goth.. sign. A—F.

Druku tego nie miałem sposobności oglądać; w dostępnych mi bibliotekach niema go wcale. Rok wydania nie jest wyrażony, będzie on jednak na wszelki sposób wcześniejszy od r. 1495., a nawet od 1494., z bibliograficznych bowiem dzieł widać, że bolońskie druki Benedicti Hectoris późniejsze od tej daty mają z reguły wyrażony rok wyjścia z pod prasy. Na to samo wskazuje także tytuł bakałarza *artium*, z jakim Benewentanin tu występuje (porówn. wyżej pod l. 1, 2 i 3).

D) Szczegółowa wiadomość o rzymskiej z r. 1507. edycyi Geografii Klaud. Ptolemeusza, przy której znajduje się najstarsza, dziś znana karta geograficzna Polski, Litwy, Prus i Mazowsza.

Edycya ta jest niezmierną rzadkością bibliograficzną. Wiem o istnieniu trzech jej egzemplarzy: z nich jeden znajduje się w British Museum (sygnat. 1854. a.), drugi w modeńskiej *biblioteca Estense* (zob. Riccardi Bibliot. matem. italiana, 2. ediz., Parte I, Vol II, In Modena 1873—1876, col. 113—114), trzeci wreszcie, a znany mi naocznie posiada cesarska biblioteka nadworna w Wiedniu (sygnat. 47. C. 20). Riccardi myli się utrzymując (l. c. col. 114), że wydanie rzymskie tej Geografii z r. 1508 jest tylko prostym przedrukiem edycyi z r. 1507.

Jest to foliant formatu większego, wytłoczony piękną italiką, obfitujący w inicyały zdobne, nieliczbowany, a tylko ze zwykłymi kustoszami na *recto* kart ułożonych przeważnie w składki arkuszowe po cztery (kwaterniony); na końcu cały szereg kart geograficznych formatu otwartej księgi. Z przodu na karcie tytułowej czytamy:

»In hoc operae (sic!) haec continentur.

Geographia Cl. Ptholemaei A plurimis viris utriusque linguae doctiss. emendata: et cum Archetypo graeco ab ipsis collata.

Schemata cum demonstrationibus suis correcta a Marco monacho Caelestino Beneuentano: et Joanne Cota Veronensi uiris Mathematicis consultissimis.

Figura de proiectione sphaerae in plano quae in libro octauo desiderabantur ab ipsis nondum instaurata sed fere adinuenta: eius enim uestigia in nullo etiam graeco codice extabant.

Sex tabulae noviter confectae videlicet Hispaniae: Galliae: Liuoniae Germaniae: Poloniae: Vngariae: Russiae: et Lituaniae: Italiae: et Iudeae.

Maxima quantitas dierum ciuitatum: et distantiae locorum ab Alexandria Aegypti cuiusque ciuitatis quae in aliis codicibus non erant.

Planisphaerium Cl. Ptholemaei nouiter recognitum et diligentissime emendatum a Marco monacho Caelestino Beneuentano.

Cautum est edicto Jvlii II. Pont. Max. ne quis imprimere avt imprimi facere avdeat hoc ipsum opvs. Pena Excommunicationis latae sententiae his qui contra mandatum ivssvmque conari avdebvnt«.

Na odwrocie karty tytułowej znajduje się list dedykacyjny księgarza-wydawcy:

»Rmo in Christo Patri et Domino D. Roberto tituli s. Anastasiae presbytero Cardinali Nannatensi, Domino suo praecipuo Evangelista Tosinus Romanus bibliopola S. P. D.«,

gdzie m. i. czytamy:

»....lucidius elimatum est hoc opus cura etenim ac diligentia Rev. patris domini Fabritii de Varano Episcopi Camerinensis utriusque linguae periti .... quam plurimis et doctissimis viris adhibitis ita undique retractatum Romae ac velut dedolatum opus fuit: ut vix unquam possit exactius. Multa enim Fr. Marcus monachus Caelestinus Beneventanus: et Johannes Cota Veronensis in Mathematicis artibus consultissimi viri: Pleraque etiam Scipio Carteromachus Pistoriensis (ut in latinis clarus) in graecis literis nostri temporis nulli secundus: Tum Cornelius Benignus Viterbiensis latini graecique sermonis peritissimus correxerunt: castigaruntque sedulo ..... Ad hoc eiusdem Ptholemaei Planisphaerium ex Biblioteca palatina excerptum cum figuris suis adiunximus. Quod noviter recognitum et ab eodem fratre Marco Beneventano diligentissime emendatum est. Demum (quod omnibus puto suavissimum fore) novas tabulas provinciarum Christiani nominis apposuimus, videlicet Hispaniae: Galliae: Livoniae: Germaniae: Poloniae: Vngariae: Russiae et Lithuaniae: Italiae et Judeae: ut quibus nunc constent confiniis: quibus loca ipsa nominibus vocentur: quoniam magna pars eorum immutata est, in aperto omnibus sint. Haec itaque omnia dignitati tuae Reverendissimae offerri merito debebant ..... Vale .... Romae Eidibus Augusti M. D. VII.«,

poczem pod nagłówkiem:

»Evangelista Brixianus Romanae Academiae Bibliopola. Ad Rever. Alfonsum protonotarium de Albis benefactorem suum«
znajduje się epigrammat (ośmiowiersz).

Obok tekstu Geografii Ptolemeuszowej z boku dają się prawie na każdej karcie czytać adnotacye tego rodzaju, jak n. p. »Graecus codex habet: Solo freto per se quidem....«, t. j. waryanty według kodeksu greckiego. Wśród księgi VII (tuż przed cap. 6: Circularis sphaerae cum habitabili Terra descriptio) na odwrocie karty M_8 czytamy uwagę: »Sequens caput nuper est a Joanne Cotta Veronensi utriusque linguae peritissimo reformatum: et pictura, qua et graeci codices carebant, ab eodem reparata: Marco monacho Beneventano assistente«, poczem na str. następującej (t. j. fol. N_1 *recto*) widzimy wielki drzeworyt z napisem: »Sphaera in plano«. Fol. N_8 *recto* u dołu kończy się ósma i ostatnia księga Geografii Ptolemeusza.

Na odwrocie karty N_8 znajduje się następujący list dedykacyjny:

»Marcus monachus Caelestinus Beneventanus Ioanni Baduario Patritio Veneto Senatus Veneti apud Pont. Max. Oratori Salutem.

Cum proxime Venetiis me Romam contulissem, ut maximi Antistitis Petri Cardinalis Rhegini nutu obsequerer, cognovi de Evangelista Librario sese operam dare: vt Geographia Claudii Ptholemaei: et ea quidem latina formis excuderetur multoque quam antea correctior a multis viris doctissimis cum graeco exemplari collata. Probavi hominis consilium: hortatusque sum illum, vt summam impenderet diligentiam, quo schemata demonstrationesque sphaerae in plano praesentatae quam rectissime .delinearentur. curaretque, ut schema quod in octavo libro desideratur, apponeretur. Quod ego dum bono sane animo artifici suadere conor, totum onus in me ipsum attraxi. Instanti enim mihi, ut ipse hoc opus susciperem, negare quicquam non potui. Et quia opus ipsum erat perquam difficile: socium viae et laboris comitem mihi adsumpsi Joannem Cottam Veronensem utriusque linguae doctissimum Virum et Mathematices consultissimum: cuius adminiculo fultus omnem operam exacte visus sum mihi praestitisse. Sed quoniam in hoc ipso libro agitur de multiplici sphaerae in plano proiectione: placuit tanquam corollarium addere Planisphaerium ipsius Ptholemaei opus rarum et perquam vtile: Et quod tu ipse olim mihi (quae tua est humanitas) liberalissime dederas, cum apud fossas Clodianas praetorem ageres Quare opus ipsum (prius omni menda ab eo abstersa atque eliminata, inerant enim quam plurimę) iure tuo tibi dedicare constitui. Tum quia Antistitis mei Cardinalis Rhegini antiqua necessitudine coniunctus es. Tum quia litterarum es et litteratorum portus ac praesidium saluberrimum. Vale«.

Następujący zaraz (fol. O_1) tekst Ptolemeuszowego *Planisphaerium* rozpoczyna się słowami: „Cum sit possibile, o Sire, et plurimum necessarium, ut in plano represententur circuli in sphaeram corpoream incidentes tanquam etiam plana: consultum visum est in veritate scientiae: vt qui scire velit haec describat.....“; w połowie tej str. znajdujemy na marginesie następującą dłuższą uwagę naszego Benewentanina:

»Quem locum a Ptholemaeo minus diligenter perspectum. Tum Albategni miratur, tum Alchoaris. Quorum hunc quidem ope nostra latium habet, illius vero comodissima translationem studiosissimi Roberti mei industria latinae ora-

»Adversus Marcum Beneventanum Monachum

Etsi plurima sint alia quibus nostrae ab aliorum tabulis differant, singula tamen referre et supervacuum et permolestum legentibus esset. Tabulas itaque nostras caeteris omnibus, quae ab aliis ante nos factae sunt, praestare, satis hucusque dictum comprobatumque esse arbitror. Non possum, inter tot priorum errores, Marci Beneventani monachi inscitiam ac negligentiam praeterire. Is enim cum Ptholemaei opus emendandum assumpsisset, non modo non emendavit, sed in plerisque locis adeo corrupit, ut manifestam implicet contradictionem. Ad quod declarandum, uno dumtaxat contenti erimus eius errore: sed eo quidem, uti et reliqui, impudenti. In septentrionalis enim lateris descriptione, Italiam, praeter alia, littore Adriatici pelagi a Tilauempto fluvio usque ad Garganum montem et Hydruntem terminari dicit. Deinde ..... Quod vero in iis, qui ab ipso castigati sunt libris, mathematicae illae demonstrationes, quae in primo et septimo libro sunt, emendatae admodum legantur, id non illi, sed Ioanni Cottae referri debet acceptum, qui ea loca *(sic!)* emendavit. Neque enim aut ingenio aut eruditione cuiquam nostra aetate Cotta noster cedebat. Sed proh deum atque hominum fidem, tum cum maxime floreret, cum maturum iam ingenium non spem modo sui magnam polliceretur, sed uberrimos iam fructus ferre inciperet, importuna sane et immatura morte, non sine maxima bonarum artium iactura, trigesimo aetatis anno, proxima aestate, Viterbii decessit. Quae mihi mors tanto dolori fuit, ut nunquam satis doliturus videar. Cum enim unice illum amabam, tum tantam spem de illo conceperam, quanta de praestantis cuiusdam ingenii viro, et maxime in studiis assiduitatis ac laboris, concipi debet«.

Na końcu druku (fol. I_8): »Venetiis per Jacobum Pentium de Leucho. Anno domini M. D. XI. Die XX. Mensis Martii«, poczem następują karty geograficzne. Pomiędzy kartami Europy «Sarmacya« jest ósmą z kolei. Można na niej widzieć Karpaty (maleńka grupa górska) na szerokości geogr. 48°, źródła Wisły na szerokości blizko 53° wynoszącej (!), a to daje wyobrażenie o reszcie. Miast na tym obszarze nie podaje karta żadnych, jedynie w pobliżu Dniestru wpisuje Ptolemeuszowe »Carrodunum«, uchodzące w średnich wiekach za Kraków.

F) Dokumenta odnoszące się do profesury Marka Beneventana na uniwersytecie w Neapolu.

Źródło: Dott. Ercole Cannavale, Lo Studio di Napoli nel rinascimento (2700 documenti inediti), Napoli, Stab. Tipografico Cav. Aurelio Tocco, S. Pietro a Majella 31, 1895.

Pag. CXXIV (Ad annum 1511—12), lin. 24—30:

Doc. 1138.

Al Rdo mastro Marco de Beneuento elquale lege la l. de logica 10 d. che s. c. p. perla i paga de sua p. che e finita a 12 de Jennaro ad ro de d. 30 Lo anno (Ced. 190, pag. 86 r.)

Doc. 1139.

Al Rdo mro Marco de Beneuento .... logica et geometria ... d. 10 perla puisione (prouisione?) son dela ult. paga (Ced. 190, pag. 303 r.).

Pag. CXXX (Ad annum 1512—13), lin. 12—23:

Doc. 1194.

A m. Marco de Beneuento elquale lege la l. de logica et geometria ..... d. 10 alq. s. c. p. perla 1 paga de s. p. fin ali 12 de Jennaro 1513 ad ro de d. 30 lo anno (Ced. 193, pag. 108).

Doc. 1195.

A m. Marco de Beneuento ..... logica et geometria .... d. 10 ... seconda paga .... fin ali 12 de aprile .... el qualli porta fra Placido da Castellaneta (ibid. pag. 248).

Doc. 1196.

Al Rdo Marcho de Beneuento ..... logica et geometria .... d. 10 .... ultima paga ... fin ali 12 de Jugno .... li quali porta fra Joanno Romano suo commisso (Ced. 194, pag. 174).

Pag. CXXXIV, lin. 36—39; pag. CXXXV lin. 1—8 (Ad annum 1513—1514):

Doc. 1239.

A m. Marco de Beneuento elquale lege la l. dela logica et geometria ..... d. 10 li s. c. p. perla 1 paga .... fin a 12 Jennaro 1514 a ro de d. 30 lo anno et quelli porta fra Luca de Uenafro (Ced. 199, pag. 176 r.).

Doc. 1240.

Al Rdo Marco de Beneuento .... logica posteriore et geometria ..... d. 10 ... secunda paga ... fin ali 12 de aprile .... liquali porta fra Placido de Castellaneta (Ced. 200, pag. 53 r.).

Doc 1241.

Al Rdo m. Marco de Beneuento ..... logica et geometria .... d. 10 .... ultima paga .... fin ali 12 de Jugno et per luy de sua volunta a m. Vicenzo Caualeri suo commisso (pag. 179).

Pag. CXXXIX, lin 7—14 (Ad annum 1514—1515):

Doc. 1282.

A m. Marco de Beneuento loquali l. la l. de logica et geometria d. 10 li s. c. p. perla 1 paga de s. p. fin a 12 de Jennaro p. p. a rone d. 40 lo anno et liquali porta fra Placido da Castellaneta (Ced. 203, pag. 103).

Doc. 1283.

A m. Marco de Beneuento loq. lege la l. de logica et geometria .... d. 10 ultima paga ..... fin a 12 de Jugno .... et per ipso ad m. Gasparro Richa (Ced. 202, pag. 167 r.).

Rotoli. Anno 1511—12 (pag. 54, lin. 35):

Marco de Beneuento .... Logica ..... ducati 30.

Anno 1512—13 (pag. 55, lin. 28):

Marco de Beneuento .... Logica et Geometria .... duc 30.

Anno 1513—14 (pag. 56, lin. 10):

Marco de Beneuento .... Logica posteriore et Geometria ... duc. 30.

Anno 1514—15 (pag. 56, lin. 31):

Marco de Beneuento .... Logica et Geometria .... duc. 30.

Prof. A. Favaro, przesyłając mi kopie tych dokumentów, dołączył od siebie następującą uwagę: »Noto, che nell' anno 1515—16 nella lettura di 'Logica in libro posteriore', è notato come lettore Gasparro Richa menzionato nel docum. 1283, ma che la lettura di geometria più non figura se non nel Rotolo dell' anno 1533—34, nel quale troviamo la lettura di 'Mathematiche' occupata da Joan. Bapt. Valenciano«.

G) Urywki z druku:

Apologeticum opusculum Marco Beneventano monaco Caelestino Authore aduersus ineptias Cacostrologi Anonimi subcensentis recentioribus Astrophilis ac autumantis erratum esse in determinatione Aequinoctiorum ex Ephemeridibus partorum: Nec non traditio noua motus octauae spherae secundum intentionum (sic*) obseruationes cum illius instrumentalis organi compositione,

gdzie na odwrocie karty I_3 u dołu: Finis. Impressum Neapoli per Ant. de Frizis Corinal . Anno . 1521 . Die 9 Martii. Jest to broszura o 40 kartach in 4° (dziesięć kwaternionów A—K) wytłoczona italiką z wyjątkiem tytułu, gdzie typy są półgotyckie wśród ramki ozdobnej. Korzystam z egzemplarza będącego własnością rzymskiej Biblioteca nazionale Vittorio Emanuele (sygn. 12. 4. F. 16).

Fol. A_2: Marcus Beneuentanus Monachus Caelestinus Syderalis scientiae studioso Fabritio Gesualdeo Compsae Comiti literarum portui se offert deuotissimum.

Cum superioribus diebus, Illustris Fabriti, hoc tuo Gesualdo Federicus Carrafa Ducis Ariani Filius, Mathematices studiosus iter haberet ad te ineundae amicitiae gratia declinavit, a quo cognovimus exterum quendam publice Astronomiam profitentem autumare, quibusdam suis commentis cunctos astronomos Tabularum Alphonsi studiosos errare in veris locis planetarum inveniendis quinque dierum tractu in tempore: in locis vero numero graduum quinque .... quandoquidem homulus hic unus esuriens tot praeclarissimorum virorum maiestati succensere, de insufficientia non est veritus. Quis enim Alphonso tantum vicii ascriberet, aut quis hanc notam suae gentis Georgio Purbachio, Joanni Regimontano astronomis nunquam satis laudatis, aut Joanni Stoefflerino et Jacobo Pflaum ulmensi Astrophilis adiudicaret, quibus authoribus omnis facta est posteritas tam dives atque locuples: tum ephemeridum antiquarum tum novarum, tum Kalendariorum, totque Tabularum: quibus praedicuntur syderum et planetarum loca, nec non conjunctiones, aliaeque configurationes, eclipsesque tam ad amussim veritati consonae atque observationi: Omnia, inquam, haec viri germani nobis praestitere: doleo hunc unum etiam suis non pepercisse. Ait enim in suis commentis: quod aequinoctium vernale addictum in ephemeridibus decimo Martii falso addictum: sed re vera, heu miserum, fuisse quinta die Martii eiusdem anni 1519.....«. Tu powiada, że postanowił zrefutować te niebezpieczne błędy, odzywa się do Gesualda, iż te swoje wywody »ad te tamquam patronum meum in pignus initae servitutis cognoscendos mitto« i wyraża nadzieję, że to pisemko będzie pożyteczne nie mniej jak Regiomontanowy dialog Disputationes adversus Cremonensis in planetarum theorica deliramenta.

Fol. A'_2 pod nagłówkiem »Expurgatio Calumniarum« znajduje się ustęp, niemający z rzeczą żadnego związku, odnosi się bowiem do zarzutów, jakie Bernardus Silvanus Ebulensis poczynił w r. 1511. rzymskiej z r. 1507 (i 1508) edycyi Geografii Ptolemeusza. Czytamy tam, co następuje:

»Saepe persuasisti mihi Illustris Fabriti, ut ad futuram vel maxime perpetuam rei memoriam saltem epistolio maledictis in me Bernardi Silvani Ebulensis responderem: qui calumniari admodum mihi non est veritus tum grammatices, tum mathematices expers, qua mathematica passim tota scatet Geographia. Obicit enim mihi vir ille errata, si qua sunt, in descriptionibus provintiarum in ea Geographia, quae artifice Evangelista Tosino librario Venetiis *(sic!)* typis excussa est....«. Dalej powiada, że co do tej — oczywiście rzymskiej z roku 1507 — edycyi Ptolemeuszowej Geografii »in me non onus transferendi e graeco in latinum ... aut eam cum archetypo graeco conferendi provintiam attraxisse aut onus humeris nostris imposuisse«, że w tem wydaniu wziął na siebie tylko sporządzenie kart geograficznych *(schemata)* jakoteż emendacyę łacińskiego tekstu Ptolemeuszowego Planisphaerium, którego brakowało także i w greckich kodeksach. »Onus autem, tum corrigendorum, tum conferendorum caeterorum commentariorum cum archetypo graeco delatum fuisse Reverendo Episcopo Camarinensi, Scipioni Cartaromacho, ac Cornelio Benigno, utriusque linguae apprime eruditis«, a zresztą ubolewa nad ignorancyą tego Bernarda Sylwana w gramatyce i w rzeczach matematycznych.

Poczynając od str. A_2 *recto* znajduje się właściwy tekst pisemka ułożonego w formie tryalogu pomiędzy osobami: Marcus, Federicus i Gesualdeus. Zaczyna się tak:

»Optarem hac ipsa hora, dum a lectionibus vaco, scripta nescio cuius exteri, qui (ut ad me scripsit Federicus Carrafa) autumat recentiores astronomos Tabularum Alphonsi studiosos errare hac tempestate ad quinque gradus in motibus, et ad quinque dies in tempore. Propono, si commoditas daretur, hanc rem examinare, in albo, iudicium atque sententiam positurus meam. Sed videor presagire hominis adventum: oh eccum Federicum. — *Federicus.* Salve Marce, veni ad te tandem. — *Marcus.* Et quidem optime: vix eras ante arcis hostium, quando de re mens cogitabat tua. — *F.* Qua? — *M.* De viro illo extero redarguente nostrae aetatis tabularum Alphonsi studiosos. — *F.* Et maxime rationesque suas examinavi: et iam irrepere clamculum animo incipit meo illius hominis phantasia, tanta est rationum efficatia eius: sed introeamus in cubiculum, ut nos audiat Fabritius Gesualdeus, harum rerum studiosus et iudex: fortassis hodie conciliabo mihi illum perpetua amicitia: et rei huius veritatem accipiam. — *M.* In preferar. — *F.* Salve Gesualde: Tanta est de te inter proceres opinio, ut amicitiam, consuetudinem tecum inire diu decreverim. — *Gesualdeus.* Optime veneris, et ego tecum virtutum tuarum precone Marco nostro te amabam, mutuus igitur erit hic amor. — *M.* Salvete Proceres. — *G.* Felicibus veneris avibus.....«

W dalszym ciągu Fryderyk, (który siebie i Gesualda zowie uczniami Marka) opowiada na wezwanie Marka zwięzłą treść pisemka anonyma (t. j. Pighiusa), a m. i. o owych 5 dniach rzekomej różnicy prawdziwego ekwinokcyum, a przyjmowanego przez ogół astronomów, poczem Benewentanin odzywa się w te godne uwagi słowa (lin. 35 seq.).

»*Marcus.* Dum Bononiae caelestibus in rebus proficiebam, Dominicus Maria institutor meus coram discipulis nobis suis observavit aequinoctium autumnale et coniecimus tunc fuisse, quando numeratio tabularum praedicebat futurum aequinoctium, atque Almanahc ad amussim: Nec differentia erat cura digna: sed coniecimus id differentiae accidisse ob instrumenti fallaciam. — *Gesualdeus.*

Erat ne differentia ad quinque dies? — *Marcus*. Nec ad horam. — *Ges*. Non ergo aequinoctium verum praecessit numeratum per Tabulas ad quinque dies? — *Marcus*. — Non, dixi: sed dic Federice, quod est in causa huius erroris autumata a viro illo. — *Fed* Trepidatio octavae sphaerae. Quoniam videlicet punctus veri aequinoctii non est in eo puncto, unde incipiunt computationes Tabularum. — *Marcus*- Praesagio viri boni istius phantasiam: ha, ha, he: similis phantasia irretivit quemdam esurientem graeculum coëtaneum meum....«

Następnie rzecz wkracza w głębszy rozbiór wyobrażeń anonyma, t. j. Pighiusa, którego pisemko to nigdy nie wymienia po nazwisku, pisząc zawsze tylko »ille vir exterus«. Z rozmowy tych trzech osobistości, prowadzonej w ogóle z werwą i humorem, wyjmuję poniżej najważniejsze tylko ustępy.

Fol. B'_2. «*Marcus*. Credisne Federice quod aliunde incipiant numeri radicum quam ab eo loci, ubi terminabantur tempore principii erae? — *Fed*. Non, sed partiliter ab eo. — *M*. At annua solis quantitas a quo puncto? — *F*. Iuxta Hyparchum et Ptolemaeum ab aequalitate vel tropico. — *M*. Ab qua aequalitate? — *F*. Quae observata est ab Hyparcho et Ptolemaeo. — *M*. Fuit ne idem punctus aequinoctialis aequalitatis Hyparchi, qui fuit aequalitatis Ptolemaei? — *F*. Si motus trepidationis fuit a mundi origine, quis dubitat quod alius? — *M*. Metitus est Ptolemeus annuam solis quantitatem per intervallum inter aequalitatem Hyparchi et aequalitatem suam? *F*. Metitus. — *M*. Ergo annua solis quantitas est a puncto variabili ad punctum variabilem numerata. — *Federicus*. Videor convictus.....«.

Fol. B'_3 zaprzeczywszy stanowczo twierdzeniu anonyma, jakoby równonoc wiosenna r. 1519. miała zajść już 5. marca, odzywa się Marek do Fryderyka: »....ad tui animi requietem cum astrolabo tuo observabis hoc pacto. Quinta die Martii observa solis altitudinem meridianam et si eam reperies gra. 48 ab horizonte si Romae fueris: vel. 49. si Neapoli, erit tunc aequinoctium. Secus observa circa decimam Martii et vide, si haec ultima est veritati propinquior quam prima, id est magis proxima ad gradum dictum. — *Feder*. Faciam.....«

Fol. C_1. C'_1 i C_2 wykrywa Benewentanin błąd Peurbacha, popełniony przezeń przy interpretacyi precessyjnych tablic Alfonsa. Rzeczony błąd (mówiąc dzisiejszym językiem matematycznym) polega na tem, że nie kąt ϱ wypadający z równania $\operatorname{tang} \varrho = \operatorname{tang} 9^0 \sin \vartheta$, ale kąt σ wyznaczający się związkiem $\sin \sigma = \sin 9^0 \sin \vartheta$ jest faktycznie nierównością ruchu sfery ósmej w tablicach Alfonsa (zob. Dodatek III). W obydwóch razach kąt ϑ jest zmiennym argumentem wzrastającym proporcyonalnie do czasu z chyżością 360^0 na siedm tysięcy lat równo. Nieuniknionem już następstwem tego u Peurbacha błędu geometrycznego było, że nierówność ruchu sfery ósmej uważał on za kąt liczony po ekliptyce stałej, t. j. ekliptyce sfery 9-tej, lub — co na jedno — 10-tej, zamiast po ekliptyce ruchomej, t. j. sfery ósmej, co jedynie zgadza się z liczbami w tablicach. Dowód Beneventana jest geometryczny, z odwoływaniem się częstem na Sferyki Menelausa (którego zwie Milous), Theodozyusza i na trygonometryę sferyczną Geber'a (ibn Afflah). Powiada Marek dalej (fol. C_2 lin. 27 seq.), że błąd nierówności ruchu sfery ósmej powstały z tej konfuzyi Peurbacha wynosi 2 7″ przy argumencie ϑ wynoszącym 30 stopni, a wśród konkluzyi wywodu tak się odzywa »....aequatio motus octavae spherae hac ipsa in ecliptica consideratur apud recto sentientes, non obstante auctoritate Georgii Purbachii, hac tempestate Astronomorum

praecipui, diffinientis tum medium motum augium, tum aequationem in ecliptica nonae vel decimae« (fol. C'_4 lin. 3 seq.).

Nieco niżej czytamy:

»Itaque sicut ex periodo capitis nonae sub ecliptica decimae (sphaerae) habetur medius motus capitis eiusdem a capite primi (mobilis), numerandus in ecliptica nonae vel etiam decimae: ita aequali periodo capitis verni aequinoctii in ecliptica octavae habetur medius motus augium et stellarum fixarum connumerandus in ecliptica octavae a capite veri aequinoctii: licet variabili. Quod fieri potuit de more astronomorum, qui per tempus periodi Lunae in sua diversitate diviso circulo diversitatis nascitur medius motus in diversitate, hodie vocatum medium Argumentum numerandum ab auge media variabili«.

Sam punkt równonocny jest więc u Beneventana zmiennym, wbrew temu, co wszyscy — prócz Kopernika — przyjmowali podówczas. Ostatnie zdanie przytoczonego urywku powtórzył — choć nie dosłownie — Rhetyk w swojej Narratio pisanej jesienią r. 1539 »in Musaeo nostro Varmiae«, przydając te słowa »ut doctissimus Marcus Beneventanus ex Alphonsinorum sententia refert« (Narr. ed. Thor. p. 455—456; porówn. także wyżej załącznik D).

Fol. D_2 i nast. szereg błędów, niekiedy brodni popełnionych przez anonyma (t. j. Pighiusa), pomiędzy nimi »... monstrosa illa congestio, dum loci, ubi est caput mobile in longitudine in ecliptica immobili declinationem cum latitudine eiusdem capitis congerit in unum arcum, quam congeriem dixit ostendere veram declinationem« (fol D'_2). Wśród tego, jak Fryderyk Caraffa odczytuje głośno te miejsca fatalne z książeczki anonyma, przerywa mu Gesualdo spostrzeżeniem: »Video Marcum bilem concepisse accensam: corruscant enim illius oculi«, na co Marek: »Aut desinas Federice has recensere ineptias, aut secus continebo aures, postquam pro arbitrio foras exire nequeo. Hydram enim ad nos misit Floremontius octicipitem partam ab extero illo, cuius si capita non contriverim, infectura erat universam iuventam Astronomorum«, w czem jest alluzya do ośmiu błędnych twierdzeń anonyma w książeczce przysłanej przez Galeazza (Floremontius).

Fol. D'_3 znów mowa o zmiennej długości roku zwrotnikowego:

»*Marcus*. .... necessario differt annua solis quantitas reperta a Ptolemaeo ab reperta ab Alphonso. — *Gesualdeus*. Igitur restitutio Solis in puncto aequalitatis vernalis unius non est aequalis in tempore restitutioni alterius horum virorum — *Marcus*. Recte.....«

Fol. E_1 znajduje się ważny i ciekawy ustęp:

Marcus. ..... Sol omnium planetarum dux et examen. Tamen etsi via illa seu orbita non aequalem obliquitatem in aeternum servet ab aequatore: sed modo propior modo remotior fit ab eodem mundi itinere, seu diurno. Sed et nec in firmis aut ratis punctis orbita iam dicta viam mundi secat: voco mundi viam aequatorem, quoniam ea aequabiliter distet ab utroque mundi cardinum, circa quos universa caelorum machina vertitur ac sphaerose movetur. — *Ges*. Ad quid excogitas ergo ecliptican illam immobilem? — *Marcus*. Ut limes certus sit quemquidem Sol transgredi nequeat, intra hunc tamen libere incedat ad certos quoque limites: quantos sibi, scilicet capitis latitudo octavi orbis concedit. — *Ges*. Intelligo imaginationem, utpote cum nulla observatio quam legeris posuit Solis maximam obliquitatem ultra gra. 23. m. 51. ideo putas forte ultra Solem non posse pedem protendere, ideo limen est obliquitatis orbitae solaris itineris. Tibi vero,

Marce, pro qua re servit calculus tabularum Alphonsi? — *Marcus*. Pro orbita Solis et nunquam pro alia. Arbitratus de Sole deque planetis et syderibus, quod in sedibus sint locandi orbitae Solis quam singulis annis describit in primo mobili idem ipse Sol, cuius itineris principium statuo a puncto aequalitatis vernalis inconstantis. Ideo numeros tabularum Alphonsi refero ad eclipticam primi mobilis quam describit Sol motu sibi peculiari ab occasu ad ortum. Quae orbita nunquam servat aequalem inclinationem, nec in uno eodemque semper sui aut aequatoris puncto eundem secat, sed punctus sectionis modo huc, modo illuc instabiliter mutatur. — *Ges.* Radix ergo motus dicta superius apud te unde incipit? — *Marcus*. Ab Arietis capite veri ac inconstantis aequinoctii, ut iamdudum ratiocinatus sum«.

Wywód ten służy autorowi w dalszym ciągu do wykazania bezzasadności twierdzenia anonyma, jakoby równonoc wiosenna w r. 1519. przypadała na 5. marca.

Fol. E_2 lin. $2-E'_2$. Zwraca się pogadanka przeciwko bałamutnym wywodom anonyma (Pighiusa), który na niebie rysuje równoległoboki prostokreślne (!) i stosuje do nich twierdzenia Euklidesa.

»*Marcus*. .... Anile profecto somnium est formare parallelogramma in superficie sphaerae ex arcubus circulorum maiorum cuiusmodi sunt aequatio et latitudo....«.

Fol. E'_2 wspomina powtórnie o geometrycznym błędzie u Peurbacha; fol. E'_3—E'_4 wykazuje geometrycznie (całkiem poprawnie), że gdyby wyobrażenia anonyma były prawdziwe, to nowoczesna pochyłość ekliptyki do równika byłaby większą, aniżeli za czasów Ptolemeusza, czemu sprzeciwiają się wszystkie nowsze obserwacye. Znajduje, że kąt ten musiałby dosięgnąć wartości przeszło 25°, co jest oczywistą nieprawdą. Wśród dowodu powoływani są Menelaus i Theodosius.

Fol. F_2, po raz trzeci natrąca o pomyłce Peurbacha »...Purbachium, tametsi deffiniverit tum medium motum augium et fixarum, tum aequationem in ecliptica immobili medii motus accessus....». Na karcie F_3 wypowiada Marco swoje zdanie — niekorzystne — o Tablicach Alfonsa wogóle, z czego urywek podałem był już wśród tekstu.

Fol. F_3. Uczestnicy dysputy żegnają się nawzajem: *Marcus*. .... Sed precor te obnixe, Federice, ut commonefacias Floremontium nostrum, abstineat ab his quae reiecimus erratis viri, ac evitanda doceat ilis in partibus mea ex parte .... Valete proceres«; pozostają obydwaj młodzi jeszcze przez chwilę, wśród czego Gesualdo zapytuje: »Quis ille Floremontius est?«, na co Caraffa mu odpowiada: »Marci et mei dimidium animi Galeatius Suessanus, philosophus, medicus, Astrophilus apprime eruditus, qui in Galliis agens scripta ad me misit viri illius«, poczem i oni się rozstają.

Na kartach F_4—G'_2 (sześć stronic) pod nagłówkiem: »Theorica motus octavae sphaerae« wykłada Benewentanin swoją teoryę ruchu sfery ósmej, nad czem nie potrzebuję się tu już zatrzymywać, gdyż z przytoczonych urywków można o niej wytworzyć sobie wyobrażenie dostateczne. Godzi się jednak przytoczyć ustęp (fol. G_2):

»Medius itaque motus qui in Tabulis Alphonsi scriptus est, est progressio Coluri transeuntis per utrosque polos eclipticarum octavae et nonae (sphaerae) et per caput Arietis eiusdem nonae numeranda in ecliptica octavae sphaerae per distantiam a capite Arietis aequinoctii, quodcumque sit illud, sicut et me-

dius motus argumenti Lunae numeratur per distantiam centri corporis Lunaris in circumferentia epicycli per elongationem ab auge media, quaecumque sit illa«, gdyż na ten właśnie szczegół teoryi Benewentana powołuje się Rhetyk w swojej Narracyi. Ustęp. fol. G_3—G'_4 (razem 4 stronice) pod nadpisem: »Materialis octavae sphaerae Compositio«, gdzie autor uczy sporządzić model mogący uzmysłowić dość zawikłane ruchy sfery ósmej, nie przysparza żadnej nowej informacyi.

Na dwóch str. (fol. H_1 i H'_1) pod nagłówkiem: »Idem Marcus Lectori« usprawiedliwia się autor z wydania drukiem tego pisemka, co przytaczam w skróceniu: »Etsi ab omni maledicentiae labe alienos esse decet probatos viros: me praesertim et monachum et senem ad eorum exemplum procul inde omnino abesse oporteret, tamen incredibilis me meus in Vraniam amor cogit verecundiae egredi limites. Nuper etenim transalpinis e partibus novae quaedam propositiones, ne dixerim prophanationes emanarunt, omnem quippe Astrologiae normam ni statim occurrissemus, perversurae .... Satis igitur probi officiosique viri officium gessisse putem, dum authoris nomini pepercimus, errata tantum quoad fieri potuit damnando, ne recta aliorum ingenia prava scabie inficerentur ..... Vale«.

Dwanaście stronic (fol. H_2—I'_3) pod nagłówkiem: »Exteri Illius quas reiecimus propositiones hae sunt« wypełnia dosłowny przedruk zwalczanych przez Benewentana twierdzeń (ośmiu) anonyma, t. j. Pighiusa, poczem (fol. I_3 u dołu): »Finis. Impressum Neapoli per Ant. de Frizis Corinal . Anno . 1521 . Die 9 Martii«, na karcie I_4 errata druku.

Są jeszcze dwa dodatki. Na trzech stronicach (fol K_1, K_1', K_2) pod napisem: »MARCUS AD LECTOREM« odpiera znowu zarzuty przeciwko rzymskiej z r. 1507. edycyi Ptolemeuszowej Geografii, jakimi wspomniany już przez nas Bernardus Silvanus Ebulensis upozorował własną tej geografii edycyę wenecką z roku 1511. Mówiąc o słabej znajomości rzeczy matematycznych u tego Sylwana dodaje: »Verum ego et complures, qui Venetiis virum (= Silvanum) novimus, praeter concinnandi colores lineasque protrahendi nullam artem aut peritiam habuisse iudicavimus. Et si qua bona Latinitate historiave usus est sua illa in Geographia, memento bone lector fabellae Gracchuli alienis pennis ornati: Mutuatus est enim omnem latinitatem, praecipueque a Paulo Canali patritio Veneto, viro dum vixit utriusque linguae erudito«, skąd zdaje się wynikać, że sam Marco Beneventano, bawiąc w Wenecyi (między 1500 a 1506), znał się z tym głośnym humanistą, dobrym znajomym Aldusa Manutiusa, Scipiona Fortiguerra (Carteromachus), a wybitnym członkiem Akademii aldyńskiej. O Paolo Canale zob. m. i. pracę: P. de Nolhac, Les correspondants d'Alde Manuce, Rome 1888, listy 32, 37 i 38.

Wreszcie na trzech ostatnich stronicach (fol. K'_2, K_3, K'_3) druku umieszcza Benewentanin jeszcze niektóre wyjaśnienia w przedmiocie ruchu ósmej sfery, ponieważ, jak mówi, obawia się, że mógłby tu i owdzie być niedość rozumiany, zwłaszcza przez młodych adeptów astronomii.

H) Urywki z broszury:

Adversus novam Marci Beneventani Astronomiam, quae positionem Alphonsinam ac Recentiorum omnium, de motu octavi orbis multis modis depravavit et secum pugnantem fecit, Alberti Pighii Campensis Apologia, in qua

tota ferme Alphonsina positio hactenus a paucissimis recte intellecta a Purbachio demonstrata est et eiusdem alia,

gdzie na końcu (fol. 70'): Excudebat Parisijs Simon Colinaeus hunc Alberti Pighii Campensis libellum, omnibus mathemat. disciplinarum studiosis admodum vtilem. Anno a Christo nato . 1522. Tertia die Mensis Maij.

Korzystam z egzemplarza tego druku, znajdującego się w ces. nadwornej bibliotece we Wiedniu (sygn. 72. T. 20 in Quarto).

W przedmowie dedykacyjnej: »Albertus Pighius Campensis Augustino Nypho Suessano, Philosophorum aetatis nostrae principi S. D.« użala się autor na przewrotność niektórych ludzi i złość ich przeciwko sobie, poczem (fol. A_4) tak się odzywa: »A quibus et ego .... iam reus protractus sum ad iudicium totius orbis, quod Fredericum Carafam, filium Ariani ducis (quo cum et familiaritas et amicitia mihi per Galeazium nostrum iam contracta erat) ante proximum triennium de quibusdam .... quae in Alphonsina positione perperam intelligi a vulgo Astronomorum ..... Nam cum pervenissent literae illae nostrae ad Marcum quendam Beneventanum, phoenicem qui se jacticat mathematicorum, in ignominiam non parvam doctissimae Italiae vestrae, quae tales nunc phoenices ferat .... stomachum ei moverunt ..... Quamvis neque hunc, neque illum interim nominatim argueremus in literis nostris, quibus candide scripsimus ad amicum.....«, a kończy tę dedykacyę słowami (fol A'_4 A'_5):

»Itaque homo ille (= M. Benev.) et humanitatis expers et vitae communis ignarus, literas eas nostras statim produxit in publicum et multis maledictis, edita adversus eas apologia insectatus est .... Haec est causa, Augustine mi doctissime, in qua reus protractus sum ad iudicium totius orbis ..... Quas eo suscipies libentius, quod non tam ego dedicaverim tibi, quam Galeazius noster, qui et me commisit cum Beneventano isto et hanc opellam nostram tibi dicare me voluit ..... Lutetiae Parisiorum 7-to nonas Maias 1522«.

Właściwy tekst rozpoczyna się słowami (fol. 1):

»Albertus Pighius Campensis, Fratri Marco Beneventano, monacho, sacerdoti, Theologo et phoenici mathematicorum S. D.

Recepi tandem expectatam diu et gloriosam apologiam tuam, Marce superdoctissime, adversus ineptias cacastrologi anonimi (ita enim inscribitur) simul autem et binas literas: Alteras inscriptas mihi nominatim, alteras ad anonimum authorem reiectarum, vt scribis, propositionum....«,

poczem zasypuje adwersarza mnóstwem wyrazów zelżywych. Listy, o których mówi Pighius, pisane były w r. 1519; czytamy bowiem (fol. 1' 2):

Scripseram tibi, statim postquam intellexi a Galeatio nostro edi a te librum quendam adversus literas nostras, datas ante biennium ad Fredericum Carrafam, Ariani ducis filium ..... ne festinaris nimium .... Simul et exhortabar te quantum potui, ut scriberes adversus eum quaecumque velles, literas autem nostras ad amicum amice scriptas, ne vexares, neve protraheres in publicum, quas obsignatas misimus ad amicum... Sed surdo cecini. Quin tanto festinabas magis, quo apologia tua librum nostrum anteverteret .....».

Apostrofy takie, jak: »Tibi quidem, quod perfricta fronte et abiecto omni pudore...« (fol. 2'); »Vide impudentissime senex, quam detestanda nota ... facis tuo more, hoc est, mentiris impudenter....« (fol. 3'); »nequissime senex et perfidissime proditor« (fol. 4'); »Tu ineptissimus ... tu hipocrita.. « (fol. 6), powta-

rzają się po kilkakroć na każdej karcie. Fol. 11' wyśmiewa Pighius zastosowanie trygonometryi sferycznej do astronomicznych zagadnień, a w szczególności do owej kwestyi spornej, uważając to za paralogizmy; to samo utrzymuje powtórnie »Numquid non vides .... quam veritatem falsitatemve contineat tua ista sphaericorum scientia, quam tanto ac tam longo studio tibi comparasti ..... vbi tam decora tibi et seni et sacerdoti et monacho illa exultatio, qua ita plaudentem tibi induxisti Fredericum „Vales omnino, vales in sphaericis, bone Marce?"... tam arroganter« (fol. 16—16'); przedrwiwa twierdzenie Marka — prawdziwe — iż prawdziwa równonoc wiosenna przypada na ten dzień, w którym południowa wysokość słońca równa się dopełnieniu szerokości goegraficznej miejsca obserwacyi (fol. 17 i 25); przeczy oczywistemu, spostrzeżonemu przez Marka, następstwu precessyjnej doktryny Alfonsa: »Si acceperimus, secundum tuam imaginationem, caput Arietis nonae sphaerae per quadrantem semper distare ab eclipticarum intersectionibus....« (fol. 22), co zwalczając złudnymi argumentami wybucha znowu »Haec debuisti, Marce, rimari diligentius, antequam impudentissimo ore crassissimam hanc ignorantiam cum tanto fastu effutire orbi....« (fol. 22'), a jakby tego wszystkiego było jeszcze za mało, tak znowu do niego się odzywa: »Quid tu, decrepitus iam senex, tot annos vivens frustra, Phoenicem te iactitans mathematicorum, in ignominiam non parvam doctissimae quondam Italiae, quae tales nunc Phoenices ferat, quales in barbara Germania bis mille in omni disciplinarum genere non paulo doctiores, etiam pueros, possem nominare, quid inquam contulisti studiosis?....« (fol. 26); przeczy zmniejszaniu się nachylenia ekliptyki do równika i twierdzi (po długim, ciemnym wywodzie), że dzieje się przeciwnie »Nempe maiorem esse declinationem eclipticae mobilis tempestate nostra, quam fuerit temporibus Ptolemaei« (fol. 55) i t. p. więcej bredni. Czytelnik znający rzecz popada w zdumienie nad — bezwstydem autora i jego pamfletu.

Mówiąc o zaćmieniu księżyca w dniu 6. listopada 1519, wspomina Pighius o jakimś nieznanym mi Almanachu obliczonym przez Beneventana »....quod et Alphonsinae tabulae, et tuum quod tanti facis Almanach, eam (eclipsim) in 24 gra. Tauri fuisse affirment...« (fol. 24'). Był to zapewne rękopis, milczą bowiem o nim najobszerniejsze nawet dzieła bibliograficzne.

DODATEK II.

Wiadomości o kilku osobistościach, z któremi Marco w stosunkach pozostawał.

A) Kilka wiadomości o kardynale Piotrze Isualles, arcybiskupie z Reggio, protektorze Marka z Beneventu.

W dziele: Alphons Ciaconius Ord. Praed., Vitae et res gestae Pontificum Romanorum et S. R. E. Cardinalium, Tomus III, Romae 1677, col. 195 czy-

tamy, że »Petrus Isualles, Messanensis, Siculus, Archiepiscopus Rheginus« został przez Aleksandra VI zamianowany presbyterem-kardynałem »tit. s. Cyriaci in Thermis« we wrześniu r. 1500, że później zmienił tytuł kardynalski, mimo to jednak aż do śmierci, zaszłej w d. 22. września 1511 r., zwany był »Cardinalis Rheginus«. Zresztą powiada o nim Ciaconius:

»Petrus Isualles, seu Isualia, obscuro genere Messanae natus, Archiepiscopus Reginus, ex Vrbis Gubernatore et Protonotario Apostolicae, ab Alexandro VI Ferdinandi Siciliae Regis precibus in Senatum Cardinalium adlectus, Presbyter Cardinalis s. Cyriaci in Thermis primo, deinde s. Pudentianae, et s. Mariae Maioris Archipresbyter declaratus est. Legationem Bononiae ac Romandiolae et ad Regem Hungariae, Boëmiae ac Poloniae sedis Apostolicae nomine subiit....«

i dodaje, że wspominają o nim: Aubery in Vita, Guicciardini in Historia, Hieron. Garimbertus, Henricus Spondanus et Bzovius in Annal. Ecclesiast., Panvinius, Ughellus et Felix Contelor in Elencho.

Kilka innych szczegółów ma Ferdin. Ughellus Italia sacra, T. IX, Venetiis 1721, col. 333:

»Petrus Isuales Messanensis, Vrbis Gubernator, fit Rheginus Archiepiscopus initio anni 1497 .... Cardinalis tit. s. Cyriaci in Thermis ab a. 1500. Legatione functus in Pannonia sub Alexandro VI . et Bononiensi sub Julio II . Rheginam Ecclesiam rexit annis fere decem ... quam a. 1506 fratri suo Francisco cessit. Messanensis evasit Archipresul anno 1510. Caesenae moritur a. 1511 die 22 Septembris«.

»Petrus tit. s. Cyriaci presbyter Cardinalis Rheginus« zostaje w listopadzie roku 1500. wysłany do Polski jako legat Aleksandra VI. Między innemi sprawami, które miał zlecone, chodziło wówczas o nakłonienie króla Olbrachta do wyprawy na Turka. Zob. Codex epistolaris saeculi XV, T. III, pag. 486. Nr. 464. (w publikacyi Monumenta medii aevi hist. etc. T. XIV, Cracoviae 1894), a także Index actorum saeculi XV, ed. Anat. Lewicki, Cracoviae 1888. Nr. 4973 i 5000.

Z końcem lipca r. 1501. (przynajmniej) przesiaduje na dworze węgierskim w Budzie »legat papieski, czasowo bawiący w Węgrzech, Piotr z Reggio« — oczywiście ten sam Petrus Isualles; w osobnem piśmie do kardynała Fryderyka Jagiell. zalecał on wówczas razem z duchowieństwem węgierskiem królewicza Zygmunta (bawiącego w Budzie przy bracie Władysławie, królu węgierskim i czeskim) do wyboru na króla polskiego po śmierci Olbrachta († 17/VI 1501 w Toruniu). Zob. Adolf Pawiński, Młode lata Zygmunta Starego, Warszawa 1893, str. 93 i 148. Urywki lub streszczenia tych listów z r. 1501. ma Łukasz Gołębiowski Dzieje Polski za panowania Kazimierza, Jana Olbrachta i Aleksandra, Warszawa 1848, str. 454 i nast.

Pobyt kardynała Piotra Isualles w Polsce (od końca r. 1500. przynajmniej do wiosny roku następnego) nie był bez związku również i ze sprawami Uniwersytetu krakowskiego, a mianowicie z rewindykacyą — pomyślną dla Uniwersytetu — pewnych funduszów i dochodów uporczywie zalegających. Zob. Codex diplom. Univers. Cracoviensis, Pars III, Cracoviae 1880, pag. 215, 216, 220, 222 i 223. Stamtąd też (pag. 217) dowiadujemy się, iż kardynał Piotr jeszcze z początkiem lipca 1503 bawił w Budzie.

Breve Juliusza II z d. 27. marca 1509. r. naznacza kardynała Rhegino, oraz

kardynała Portueńskiego tyt. S. Jorzego superarbitrami w zatargu pólsko-pruskim (Theiner Monum. Polon. II, Nr. 358). O bardzo przychylnem dla Polski i Warmii usposobieniu kardynała Piotra świadczy m. i. list króla Zygmunta I, wydany w Acta Tomiciana T. I Append. Nr. 23. pag. 33: Sigismundus Rex Lucae Episcopo Varmiensi« (= Watzelrode), datowany »Cracoviae in crastino s. Margarethae a. 1509«, gdzie m. i. pisze: »Raphaëlem (= Leszczyński) legamus ad Sedem apostolicam suadente Cardinale Rhegino, ut tunc custodiatur res nostra.....« (chodziło w tem o sprawy z Zakonem krzyżackim). W Acta Tomic. I Nr. 37, 125, 126, 127, 130 i 293 znajdują się również listy Zygm. I do kardynała Regino z lat 1510 i 1511. Wynika z nich jasno, że Piotr Isualles był w owej epoce kardynałem-protektorem Polski. Nie wątpię, że w innych źródłach historycznych znajdzie się niejedna jeszcze wiadomość o nim, a w szczególności o stosunkach jego z Polską[1]) i o jego tutaj pobycie.

B) Wiadomości o Scipionie Fortiguerra, zwanym Carteromacho, towarzyszu pracy Marka Beneventana nad rzymską z r. 1507. edycyą Geografii Klaudyusza Ptolemeusza.

O nim wydał Sebastian Ciampi monografię: Memorie di Scipione Carteromaco. Pisa 1811, gdzie jednak brak wielu szczegółów później dopiero na jaw wydobytych (zwłaszcza z biblioteki watykańskiej). Malagola wspomina o nim pokrótce: »Scipione Fortiguerri, rinomato ellenista, che nell' Academia Aldina (della quale era stato uno dei promotori, e ne aveva r datti in greco gli Statuti) prese il nome di Carteromaco, grecizando il proprio cognome« i dodaje, że był uczniem Angela Poliziano, że przysposabiał aldyńską edycyę Demostenesa, że z końcem r. 1505. mieszkał w Bolonii i że największy rozgłos zawdzięczał swej »Oratio de laudibus literarum graecarum« (Della vita e delle opere di Antonio Urceo detto Codro, pag. 111—112, 133). Mowa ta była wielokroć wydawana ze zmianami; za najlepszą uchodzi edycya Parisiis 1534 in 8°. Druki, których wydanie związane jest w ten albo ów sposób z jego nazwiskiem wymienia Panzer, nadmieniając przy tej sposobności, że był on jednym z przyjaciół Aldusa Manutiusa (Annales typogr. T. XI, pag. 5'1). Najwcześniejsze z tych druków są: Aristotelis opera graece (V vols), Venetiis 1495. Calendis Novembris, tudzież Aristophanis Comoediae IX graece, Venetiis 1498 tertio Idus Julias, obydwa aldyńskie, opisane szczegółowo apud Hain l. c. Nr. 1657 i 1656. W tomie I pierwszego z nich (fol. 2') znajduje się: Epistola graeca Scipionis Carteromachi ad philosophiae studiosos, na końcu drugiego umieszczony jest grecki epigramat jego in Aristophanem.

Liczne wzmianki o Scipionie z odwołaniem się do bardzo zasobnej literatury źródłowej zawiera książka uczonego Ambrożego Firmin-Didot, Alde Manuce et l'Hellenisme à Venise, Paris 1875, tudzież praca p. Juliusza Schück, Aldus Manutius und seine Zeitgenossen in Italien und Deutschland, Berlin 1862, w której autor zgromadził pokaźny zbiór listów i dokumentów, odnoszących się do wy-

---

[1]) Por. także list kardynała Regino do Erazma Ciołka, bisk. płockiego, zapowiadający przyjazd Jakóba Piso, sekretarza kardynała, do Polski, w celu poufnego porozumienia się z Erazmem co do sposobów nakłonienia królów polskiego i węgierskiego do wyprawy przeciwko sułtanowi Bajazetowi (Acta Tomic. I Nr. 32), a nadto Theiner l. c. II Nr. 362 i Acta Tomic. I Nr. 31 i 35.

bitnych humanistów ówczesnych (m. i. Poliziano, Pico Mirandolano, Urceo detto Codro, Celtes, Reuchlin, Bombazio). Najobfitszy jednak zasób jego listów, do niego i o nim zawiera cenna, a i dla historyi polskiego humanizmu ważna praca p. P. de Nolhac. Les correspondants d'Alde Manuce, Rome 1888, skąd wyjmuję niektóre o nim szczegóły i daty, te mianowicie, które mogą oświetlać stosunek jego do Marka Beneventana.

1504. 11 Octobris jest Carteromachus w Florencyi i wybiera się właśnie do Rzymu (Nolhac p. 39). 1504. 2 Decembris jest on od niedawna w Rzymie i raduje się, że »sum tandem Romae et inter libros graecos« (ibid. p. 40—41). Listy jego z Rzymu datowane 13. stycznia, 19. kwietnia, 19. grudnia 1505. i 14. kwietnia 1507 (ibid. p. 42. 43, 45 i 46). Z początkiem roku 1507. usiłował on zorganizować w Rzymie Akademię aldyńską na wzór weneckiej, pod patronatem kilku kardynałów. Należał do tej myśli także księgarz rzymski »Vangelista« (Nolhac p. 46), najoczywiściej Evangelista Tosino, ten sam więc, który Marka z Benewentu nakłonił w r. 1506. do zajęcia się nową edycyą Ptolemeuszowej Geografii, wydaną w Rzymie w roku następnym. Nazwisk owych kardynałów nie przytacza p. Nolhac, nie są one też wymienione wśród listów: możemy jednak być pewni, że pomiędzy nimi znajdowali się Petrus Isualles, Cardinalis s. Cyriaci in Thermis, episcopus Rheginus, tudzież Robertus Cardinalis Nannetensis, obydwaj uczeni i szczodrzy mecenasi uczonych. Należał do nich później także Alidosi cardinalis Papiensis. Pierwszy z tych trzech uczonych książąt Kościoła był protektorem naszego Marka, drugi Ewangelisty Tosino (zob. Dodat. I, *D*), który w tej projektowanej Akademii obejmował w Rzymie rolę podobną, jak Aldus Manutius w Wenecyi. Nie omylimy się twierdząc, że do tego stowarzyszenia należeli także Fabritius de Varano, episcopus Camerinensis, biegły zarówno w greckim jak i w łacińskim języku, dalej Joannes Cotta Veronensis, Cornelius Benignus Viterbiensis, a wreszcie nasz Marcus Beneventanus, wszyscy trzej znawcy języka greckiego, w naukach matematycznych biegli, wszyscy trzej współpracownicy przy wspominanej tu często edycyi Ptolemeuszowej Geografii z r. 1507. (Zob. Dodatek I, *D*. i *G*). — Stosunki przyjaźni między Scipionem a Erazmem z Rotterdamu datują się od r. 1508 (Nolhac p. 45 i 48); pierwszy jest w Rzymie przynajmniej jeszcze 27. marca tego to roku, a wkrótce potem bawi krótki czas w Padwie (ibid. p. 48). Co najmniej od 28. marca 1509. znajduje się ponownie w Bolonii; jest on tu jeszcze 17. lipca 1510. (ibid. pag. 49—50). Zna się Carteromachus także ze sławnym lekarzem Ferrarskim, a także Kopernikowi nieobcym Niccolò Leoniceno (ibid. p. 50); o stosunkach pierwszego z ostatnim mówi dość wiele Sebastian Ciampi (l. c. pag. 38 seq.) W maju r. 1511. znajduje się Scipio w Wenecyi, albo w Bolonii (Nolhac p. 52); uczony orientalista Fr. Aegidius Viterbiensis, generał Augustynianów, listem z Florencyi (gdzie bawił chwilowo) d. d. 18. grudnia 1511. zaprasza bardzo usilnie Scipiona do swego mieszkania w Rzymie, nadaremnie jednak: pozostał bowiem w Wenecyi (ibid. p. 55). Znajomość jego z uczonym Hieronymem Aleandro, późniejszym kardynałem i bibliotekarzem papieskim datowała się przynajmniej od r. 1505. (Nolhac p. 60, gdzie grecki list Aleandra do Scipiona pisany z Padwy w tym roku, tudzież pag. 61 seq., gdzie inne znowu od niego listy, łacińskie). W lipcu 1512. jest Carteromachus czas krótki w Pistoji; tam bowiem adresuje do niego list z Bolonii, Paolo Bombasio, profesor greki na uniwersytecie bolońskim (zabity w Rzymie w r. 1527.) serdeczny jego, jakoteż i Erazma Rotterd. przyjaciel (Nolhac pag.

85). Do tego przydam, nieznany zdaje się, szczegół o ścisłej przyjaźni dość głośnego humanisty ferrarskiego, a nieobcego biografom Kopernika: Coeliusa Calcagnini z Pawłem Bombasio, czego świadectwo znajduję w dwóch rzadkich drukach współczesnych tej epoce, a także w pośmiertnie wydanych pismach Calcagnini'ego. Niepodobna wątpić więc, że również Carteromachus z Calcagnini'm musieli się znać dobrze. Uległ Scipio przecie w końcu licznym naleganiom i przeniósł się — przed lipcem 1513 — do Rzymu napowrót; świadczy o tem list do niego tam adresowany od Pawła Bombasio z Neapolu (Nolhac pag. 86—89). Ostatni uczył podówczas greki w uniwersytecie tamtejszym: przypomnę, że równocześnie z nim (a mianowicie od r. 1511. do 1515.) w tej samej Szkole także i nasz Marco Beneventano sprawuje obowiązki profesora, wykładając logikę i geometryę (zob. załącz. I *F*). Na podstawie przywiedzionych szczegółów wolno się domyślać, iż ostatni musiał się znać również i z Calcagnini'm, co zaś jest pewnem, to że Marco Beneventano po roku 1515, kiedy przesiadywał już częściej w Rzymie, aniżeli w Neapolu, a wogóle w rzymskiej Kampanii (u księcia Gesualdo) odświeżył dawniejszą znajomość swą ze Scipionem Fortiguerra, który nie opuszczał Rzymu podtenczas.

Wspomnę nakoniec, iż wydane przez pana Nolhac listy, odnoszące się do ciekawej tej osobistości, są tylko częścią całej gromady dochowanych dotąd w dwóch rękopisach biblioteki watykańskiej (Cod. Vatic. 4103 i 4105); według zapewnienia wydawcy, prócz listów Pawła Bombasio, znajdnje się tam jeszcze poczet innych, pisanych do Scipiona przez różne osoby. Po tem, co rzekliśmy wyżej, można oczekiwać, że znajdą się tam także listy Beneventana do niego wystosowane.

C) Wiadomości o Janie Cotta, towarzyszu pracy Marka z Beneventu nad rzymską z r. 1507. edycyą Geografii Klaudyusza Ptolemeusza.

Najwięcej jeszcze wiadomości o nim znajduję w Biographie générale *v. s.* Cotta, skąd wyjmuję szczegóły następujące. Urodzony w r. 1479. w Legnano (w pobliżu Werony), wcześnie już objawia niezwyklejszy talent poetycki, czas jakiś jest profesorem wymowy w Lodi, podróżuje wiele po Italii, a wśród tych wędrówek »il s'attacha à Barthélemy d'Alviano, célebre général des Venitiens; son patron fu battu et pris en 1509, à la bataille d'Agnadel, et dans ce désastre Cotta perdit les manuscrits de la majeure partie des ses productions. Envoyé peu de temps après auprès du pape Jules II, il succomba en 1510 à une maladie contagieuse«. Był zrazu naśladowcą Catulla i Tibulla; w późniejszych swych epigramatach i elegiach okazuje wiele oryginalności. Najzupełniejsze wydanie jego poezyi jest Bassano 1802 (ed Morelli), niektóre tu pominięte są także w Deliciae Poëtarum publik. od r. 1609. we Frankfurcie (T. I, pag. 814 seq.). »Cotta .... était fort versé dans les mathématiques, et il travailla, avec Marc de Benevent et d'autres érudits alors célébres, à l'édition de la Géographie de Ptolemée, publiée à Rome en 1508 *(sic!)* .....«. Wspominają o nim: J. Pierius Valerianus De Infelicitate Literatorum II pag. 70. — Baillet Jugements des Savants T. IV, pag. 63. — G. Tiraboschi Storia della letter. ital. T. XXV *(sic.)* pag. 66. — Maffei Verona illustrata II, pag. 401.

Tiraboschi (Storia etc. T. VII. Vol. XIII, Milano 1824, pag. 2030) wspomina o nim tylko tyle: »Magnifico è l'elogio che il Giraldi seggiugne di Gio-

vanni Cotta veronese „Joannem Cottam juvenem adolaecens vidi multi ingenii ac judicii ultra quam aetas ferebat .... humili loco natus in varias Italiae partes peregre profectus, tandem Liviano (= Alviano) Venetorum Imperatori adhaesit, sed capto Liviano a Gallis....". Somigliante elogio ne fanno il Pierio Valeriano (De infelic. Literat. lib. I, pag. 36), il quale aggiugne, che non solo nella poesia, ma ancora nelle matematiche faceva il Cotta felici progressi.....«.

Postać Cotty i rola jego, zwłaszcza w historyi nauk matematycznych, jest dotychczas bardzo mało wyświetlona. Ważne szczegóły, jakie ma o nim największy z erudytów włoskich, hr. Giammaria Mazzuchelli (Gli Scrittori ital. T. I parte 2. pag. 834 seq.) odnoszą się prawie wyłącznie do literackiej i poetyckiej jego działalności; to samo stosuje się do wiadomości, jakie przytacza Giuliari w swej książce Della letteratura Veronese. Verona 1876. Nie wątpię jednak, że sporo nieznanych o nim szczegółów — któreby zapewne miały bliższy lub dalszy związek także i z naszym Benewentaninem — dałoby się o nim wyłowić z bogatej literatury humanistycznej w pierwszym dziesiątku XVI stulecia. I tak, mimo że dotąd nie przeprowadziliśmy systematycznych pod tym względem poszukiwań, natknęliśmy na kilka szczegółów, które wydają się nieznanymi historykom włoskiej literatury. Żył Cotta w bliskiej, zdaje się, komitywie z głośnym Pietro Bembo i ze sławnym Augustyaninem (później jak i Bembo kardynałem) Hieronimem Aleandro. O pierwszem świadczą wzmianki w jego poezyach, tudzież wspólne wydanie ich utworów poetyckich (Johannis Cottae Veron. Carmina, wyd. przy Petri Bembi Carmina, Venetiis 1558; są edycye wcześniejsze); o drugiem list Aleandra d. d. Utini 4 Januarii 1508 do Aldusa Manutiusa w Wenecyi, w którym m. i. zasela mu (Aldusowi) pozdrowienia od Cotty »Il Cotta molto vi saluta.....« (P. de Nolhac Les correspondants d'Alde Manuce, Rome 1888, pag. 65). Myli się tu jednak uczony de Nolhac, objaśniając (w przypisie 1): »Ce Cotta, qui paraît attaché à la personne du général vénitien (Bartolommeo d'Alviano), doit être le Pietro Cotta avec qui Erasme (Rotterd.) dîna à Venise (Erasmi opera, éd. de Leyde, t. III, col. 788 E)«, już bowiem okoliczność, że ów Cotta w liście Aleandra był *attaché* wodza rzeczypospolitej weneckiej (przeciwko Francuzom) świadczy, że mógł być nim tylko Jan, t. j. towarzysz naukowych prac Beneventana. Dość ważnym wydaje się także szczegół, skądinąd nieznany, że Jan Cotta pozostawał w bliskich stosunkach także i z doktorem medycyny, zagorzałym astrologiem, a potrosze i poetą (!), Hieronimem Salio z Faënzy (Hieron. Salius Faventinus), przyjacielem i adoratorem Dominika Maryi Novara i to dobrze jeszcze za życia tego ostatniego, a jednocześnie z pobytem Kopernika w Bolonii i w Rzymie. Świadczy o tem druk in folio (opisany ap. L. Hain, Repert. bibliogr. Nr. 4766): Tibullus cum comment. Cyllaenii Veronensis. Catullus c. comm. Parthenii Veronensis et Palladii Patavini ..... Propertius c. comm. Philippi Baroaldi Annotationes in Propertium tum per Domitium Calderinum, tum per Joannem Cottam Veronensem, ... Venetiis (impr. Joannes de Tridino) 1500, poczem następuje: »Hieronymi Salii Favntini in invidum carmen« z pochwałami dla obydwóch wydawców. O Hieronimie Salio z Faënzy i stosunkach jego do Dominika Maryi (z którym Kopernik w Bolonii tak blisko obcował) zebrałem garstkę szczegółów w Części pierwszej mej pracy: Mikołaj Kopernik, Studya i materyały biograficzne, Kraków 1900, str. 437 do 439. Nakoniec wspomnę, że o rodzinie Cotta liczne wiadomości znajdują się

w druku: Cl. Claudiani Proserpinae raptus cum Jani Parrhasii commentariis ab eo castigatis et auctis ....., Impr. Parisius ... A. D. 1511 die vero 18 Decembris.

D) O współpracownictwie Fabritiusa de Varano, biskupa z Camerino, tudzież humanisty Cornelius Benignus w wydawnictwie rzymskiej z r. 1507 Geografii Ptolemeusza zapewnia nas nie tylko załączn. *D* Dodatku I-go, ale także własne słowa Beneventana wśród druku Apologeticum opusculum Marco Beneventano monaco Coelestino Authore etc.. Neapoli 1521. Tam na odwrocie karty A_2 znajduje się ustęp pod nagłówkiem »Expurgatio calumniarum«, w którym autor wykazuje bezpodstawność zarzutów, jakie wydawca innej znowu edycyi Ptolemeuszowej Geografii, a mianowicie weneckiej z r. 1511, niejaki Bernardus Silvanus Ebulensis uczynił rzymskiej z r. 1507. edycyi tego samego dzieła. Zresztą, dodaje, za wierność samego tłómaczenia łacińskiego z tekstu greckiego nie może być odpowiedzialnym, gdyż udział jego w pracy wydawniczej ograniczał się tylko do sporządzenia kart geograficznych (schemata) i do emendacyi łacińskiej starej wersyi (z arabskiego) Planisphaerium, ale nie tekstu Geografii. »Onus autem, tum corrigendorum, tum conferendorum caeterorum commentariorum cum archetypo graeco delatum fuisse Reverendo Episcopo Camarinensi, Scipioni Cartaromacho, ac Cornelio Benigno, utriusque linguae apprime eruditis....«.

Scipio Fortiguerra, tj. Carteromachus żył w bardzo ścisłych stosunkach z tym biskupem, jak świadczą listy pierwszego do Aldusa Manutiusa pisane z Rzymu do Wenecyi, a ogłoszone w pracy: P. de Nolhac, Les correspondants d' Alde Manuce, Rome 1888 (Bibl. Jagiell. Hist. literat. 1975). Tak np. w liście z Rzymu 19. kwietnia 1505 pisze: »El vescovo di Camerino mi disse gia come voi li havevate mandato uno Athenaeo, perchè lo volevate stampare...« i dodaje, że znalazł jeden kodeks Athenaiosa dobrze czytelny u jednego ze swych znajomych, że »El vescovo di Camerino li darebbe dodici ducati d'oro«, lecz właściciel rękopisu zażądał aż 20 dukatów (Nolhac p. 43). Podobny cel, nabywania rzadkich rękopisów klasyków greckich, miała także podróż Scipiona razem z biskupem Fabrizio de Varano z początkiem r. 1507. do Bolonii (ibid. p. 46); pobyt ich tam trwał jednak nie długo, gdyż 14. kwietnia t. r. są już napowrót w Rzymie.

Zabiegi te pozostawały w ścisłym związku z ową filią Aldyńskiej Akademii w Rzymie, jaką Carteromachus usiłował założyć tam pod protektoratem kilku biskupów i kardynałów. Należeli do nich biskup Fabrizio de Varano, kardynałowie Robertus tit. s. Anastasiae Nannetensis (protektor Ewangelisty Tosino, księgarza tej Akademii) i Petrus Isualles card. s. Cyriaci in Thermis, epus Rheginus, mecenas naszego Benewentana. Że ostatni do Akademii tej również należał, niepodobna wątpić; wszak kilka lat przedtem sam był założycielem »Achademiae nominalium« w Bolonii. Nie jest niemożliwem, że do tej samej uczonej korporacyi należał także i nasz Wapowski, dobrze już — dzięki Ciołkowi — zapisany podtenczas w kołach watykańskich.

E) Cornelius Benignus de Viterbo »qui a collaboré, en même temps que Cartéromachos, à l'édition de la Géographie de Ptolemée donnée à Rome en 1507« (Nolhac l. c. pag. 46) wspomniany jest w liście Scipiona d. d. Romae 14 Aprilis 1507 do Aldusa Manutiusa w Wenecyi; z tego i z innych listów wynika, że obaj byli złączeni ścisłą przyjaźnią. W innym liście d. d. Bononiae 3 Junii

1510 do niejakiego Angelo Colotio w Rzymie pozdrawia Scipio Korneliusza Benigna (bawiącego w Rzymie) i innych swoich przyjaciół (ibid. pag. 49). Jeszcze inny list, wspomnianego Angelo Colotio z Rzymu 15 maja 1511 do Scipiona Carteromachos, adresowany »Venetiis aut Bononiae in domo Rsmi Cardinalis Papiensis« (= Alidosi) zawiera doniesienie, że Cornelio Benigno leży chory na febrę w Rzymie. Ten sam list świadczy, że ów Colotio był potrosze i astrologiem, skądinąd zaś wiadomo, że nie znał języka greckiego (Nolhac pag. 52). Inne jeszcze szczegóły o Cornelio Benigno, wogóle skąpe, mają Ambr. Firmin Didot, Alde Manuce etc., Paris 1875; Renouard Annales de l'imprimerie des Alde, Paris 1834, tudzież Cicogna Inscrizioni Veneziane, Vol. III, Venezia 1830, pag. 47.

F) Gian-Antonio (di Lodovico) de Albergatis, albo wprost Albergati, pochodził ze starej, szlacheckiej rodziny bolońskiej, był uczniem hellenisty Antonio Urceo detto Codro z Forlivio (właściwie z Rubiery) i jednym z wybitniejszych humanistów i kanonistów ówczesnych. Żyje jeszcze w r. 1515. i funduje w tym roku przytulisko podrzutków w Bolonii. Znany poeta portugalski, Enrico Nonio Caiado, uczeń Filipa Beroaldo starszego uczcił go epigramatem, w którym wychwala biegłość jego w jurisprudencyi, w naukach humanistycznych i w astronomii (Malagola Antonio Urceo etc., Bologna 1878, pag. 262 i 300—301). Z tej samej rodziny pochodził sławny kardynał Nicolò Albergati († 1443), arcybiskup bolońśki, jakoteż inni jeszcze mniej albo więcej głośni uczeni; wymienia ich Malagola (l. c. pag. 46—48, 58, 135), tudzież Fantuzzi (Scritt. Bologn. T. I, pag. 92—136), gdzie jednak o Janie Antonim nie znajduję żadnej wzmianki.

G) Camillo Paleotti jest osobistością mało zbadaną nawet przez włoskich historyków literatury. Pisma jego uchodzą, niesłusznie, za zaginione tak, że p. Carlo Malagola znalazłszy 14-to wierszowy jego epigramat, skierowany (czego nie zauważył) do naszego Marka z Benewentu, wyraża z tego powodu żywe zadowolenie. Wiersz ten przytaczamy wśród dokumentów (zob. Dodatek I pod *C*, nr. 6). Znalazł Malagola prócz tego inny jeszcze wiersz jego do Filipa Beroaldo starszego, którego był szwagrem, był bowiem synem Wincentego Paleotti, sławnego profesora prawa w Bolonii, skądinąd zaś wiemy, iż Beroaldo córkę ostatniego, niewiastę rzadkich cnót i nauki, pojął za żonę. Malagola (l. c. pag. 294—296) zapewnia, że Camillo Paleotti był współuczniem głośnego Pietro Bembo, Giacoma Sadoleto, że wykładał od r. 1504. do 1512. retorykę i poetykę w uniwersytecie bolońskim, że pisywał świetne — nigdy nie wydane — wiersze, że od r. 1506. począwszy był członkiem kancelaryi rządzącego Senatu (widocznie od czasu wypędzenia Bentivogliów z Bolonii przez Juliusza II-go) i dodaje: »Il Paleotti, per quanto è noto, morì nell' anno 1530, in fama di uno dei migliori letterati che avesse nel secol d'oro la sua patria« (ibid. pag. 296). Giovanni Filoteo Achillini, blizki krewny, a może i syn bardzo głośnego w swym czasie Aleksandra Achillini, profesora filozofii na uniwersytecie bolońskim, w poezyach swych »Viridario« (fol. 185') pisanych w Bolonii w r. 1504. albo niewiele wcześniej wspomina o utworach C. Paleotta z wielkiemi pochwałami (Malagola l. c., pag. 237).

Przypuszczenie Malagoli, iż po tym humaniście bolońskim, prócz owych dwóch epigramatów nic więcej nie ocalało, nie jest prawdziwem. Istnieją bowiem, i to wydane już, listy jego, a data wydania zdaje się wskazywać, że druk ten nie powinien należeć do bibliograficznych rzadkości: Paleotus Camillus, Epistolae, Romae 1773 (T. I), in 8°. Jeden egzemplarz tej książki znajduje się w bi-

bliotece uniwersytetu upsalskiego; zob. Aurivillius, Catalogus librorum bibl. Acad. Upsal., I pag. 656, col. 2.

H) Wspomniany w związku z naszym Markiem dominikanin, Paulus Soncinas jest autorem lub wydawcą kilku pism teologicznych i filozoficznych. Z nich kilka zasługuje tu na przytoczenie.

Do najwcześniejszych należy druk, jaki opisuje L. Hain l. c. Nr. 1540:

Thomas Aquinas, Opuscula. — (Praecedit): Epistola Pauli Soncinatis ad Rmum Dnum Ascanium Sfortiam Vicecomitem .... Cardinalem ac .... Bononie Legatum apostolicum. — Na końcu: Expliciunt preclarissima opuscula D. Thome Aquinatis maxima cum diligentia castigata per Franciscum Paulum Soncinatem eiusdem ordinis, vite regularis professorem, Mediolani impressa per magistros Benignum et Iohannem Antonium de Honate, Anno salutifere nativitatis MCCCCLXXXVIII, in fol., typ. goth. — Z późniejszych wymieniam:

Paludanus Petrus de Palude O. P., patriarcha Hierosolym., Scriptum in IV-tum Sententiarum cum commendatione fratris Pauli Soncinatis eiusdem ordinis, Venetiis, impr. perquam diligentiss. per Bonetum Locatellum Bergomensem, mandato Octaviani Scoti Modoetiensis, 1493 in folio, typ. goth. [Hain 12286].

Soncinas Paulus Ord. Praed., Acutissimae quaestiones in Aristotelis Metaphysicae libros, Venetiis, impr. per Simonem Papiensem dictum Bevilaquam, 1498, in folio, typ. goth. [Hain 12495]. Istnieje także edycya Lugduni 1579, fol.

Soncinas Paulus O. P., Expositio super Aristotelis Artem veterem, Venetiis, impr. opera et diligenti cura Ioh. Rubei Vercellensis et Albertini, fratrum, 1499, in Quarto [Hain 12496].

Drugi i trzeci z tych inkunabułów znajduje się w bibliotece Jagiellońskiej, obydwa w kilku egzemplarzach (Incun. 1326, 2043 i 2497, a względnie Incun. 1340, 2542, 2616 i 2623); jeden z jego traktatów znajduje się także w rękopisie (Cod. 2524 pag. 501). Aurivillius wymienia nadto (w Catal. libr. bibl. Acad. Upsal. I p. 859. col. 2) późny drnk: Soncinas Paulus, Epitome quaestionum Ioh. Capreoli super Libros Sententiarum, P. I, II, Lugduni 1580. in 4°, którego nie znajduję u Haina pomiędzy paleotypami z przed r. 1500. Dość liczne wiadomości o tym uczonym znaleźć można w drugim tomie dzieła I. Quétif et I. Echard Scriptores ordinis Praedicatorum, Lutetiae Paris 1719.

I) O Aleksandrze Manzoli (także Mazoli lub Mazzoli), który z naszym Beneventanem żył w bliskich i niezawodnie zażyłych stosunkach (zob. Dodatek I pod *C*, nr. 3, podczas równoczesnego ich pobytu w Bolonii, posiadamy wiadomości bardzo niewiele. I. Quétif i I. Echard wymieniają w I-szym tomie Script. Ord. Praedicat., Lutetiae Paris. 1719, kilka jego pism, których nie zdarzyło się nam dotąd widzieć. Mówi o nim pokrótce Fantuzzi w Notizie degli Scrittori Bolognesi, In Bologna 1781 seq., T. V. pag. 217, z nowszych C. Malagola (Antonio Urceo etc. pag. 234—235), który powiada, że Manzoli z końcem XV-go wieku był jeszcze młodziutkim człowiekiem, że wstąpił później do zakonu Dominikanów i zmienił imię na Bartholomaeus, że znał się dobrze z hellenistą bolońskim Antonio Urceo, że pisał traktaty filozoficzne: De formalitatibus, De definitionibus, Quaestiones logicales i inne jeszcze dzieła »che gli procacciarono fama di uomo dotto« i że wśród dr.ku „Tyrocinio delle cosi vulgare del Guidalotti" znajduje się jeden z jego sonetów. Należy go odróżniać od nieco starszego Gaspare Manzoli vel

Mazzoli (+1506). Wiadomości o tej rodzinie ma Dolfi w Cronologia delle famiglie nobili di Bologna, pag. 510 seq. Pochodzili z Reggio (prow. Emilia), a że matka Antoniego Urceo była z domu Mazzoli (Malagola p. 141), więc między Aleksandrem Mazzoli a Antonim Urceo było jakieś pokrewieństwo.

Inna gałąź tej samej rodziny była w Parmie; przynajmniej L. Hain (l. c. Nr. 3287) przytacza nieobchodzący nas tutaj druk wyszły w r. 1479. w Treviso, wydany w oficynie drukarskiej »del maistro Michele Manzolo Parmese«.

K) Wiadomość o Robercie kardynale tit. s. Anastasiae Nannetensis.

Alfons Ciaconius O. P. w dziele Vitae et res gestae Pontificum Romanorum et S. R. E. Cardinalium, T. III, Romae 1687, col. 254—255, tak o nim mówi: »Robertus Brittus, quem alii Guibe, alias de Vitrè seu de Chalanch vocant, Gallus, Armoricus, Vitraei natus .... Abbas primo Robertus praefuit Coenobio Rhedonensi s. Melanio sacro, deinde Episcopus Ecclesiae Trecorensi et, defuncto Michaële fratre, Rhedonensi, demum Nannetensi (Ecclesiae) praefuit. Anno aetatis suae 49 Presbyteris Cardinalibus titulo s. Anastasiae 1 Decembris 1505 .... a Julio P. M. secundo adscriptus.... Deinde Aubery scribit, Robertum mortem subiisse anno aetatis 54-to, cum enim octo tantum annos duxerit in Cardinalatu....«. Dodaje, że po obleczeniu purpurą był dłuższy czas oratorem Ludwika XII-go króla francuskiego, że jednak popadł w niełaskę u króla i w podejrzenie, jakoby sprzyjał bardziej Juliuszowi II-mu aniżeli królowi, i że król pozbawił go wszystkich dochodów kościelnych, jakie miał kardynał w Gallii. Zmarł 9. listopada 1513 w Rzymie już za pontyfikatu Leona X-go. Wspomina Ciaconius, że kardynał Robert był człowiekiem uczonym i że »ab Ecclesia cui praeerat, Cardinalis Nannetensis vocatus est semper dum vixit«.

DODATEK III.

Geometryczne oświetlenie różnicy pomiędzy teoryami precessyi Peurbacha, a Marka z Benewentu.

Istotę pomysłów Marka z Benewentu w teoryi precessyi i główny punkt jego sporu z Albertem Pighiusem o jakość geometrycznych podstaw Alfonsyńskiej doktryny przedstawimy tu jak najtreściwiej.

Foronomię mechanizmu, który leżał na dnie tej doktryny osłaniała pewna tajemniczość. Poszło to stąd, iż w Tabulae Alphonsi znajdują się gotowe tablice precessyjne bez wyjaśnienia, na jakich to geometrycznych zasadach obliczono zawarte w nich liczby: »Canones« bowiem. które je poprzedzają, nic zgoła o tem nie mówią, a ograniczają się jedynie do instrukcyi użycia tych tablic. Autorzy i komentatorzy średniowiecznych teoryk astronomicznych ćwiczyli swój dowcip —

z małem jednakże powodzeniem — nad rozwiązaniem tej zagadki. Pod tym względem dopiero Jerzy Peurbach (+1462) był nieco szczęśliwszym; w swych Theoricae novae planetarum podał on bardzo szczegółową — w ogóle trafną — interpretacyę owej zagadkowej doktryny. Wywody jego są długie, zawiłe, nużące, miejscami trudno zrozumiałe nawet dla znającego rzecz dzisiejszego czytelnika. Nie dziwi nas, że Reinhold, jeden z najświatlejszych astronomów pierwszej połowy XVI-go stulecia, wywód Peurbacha nazywa »prolixa descriptio«, a drugi raz »disputatio, in qua ipsa rei incertitudo et obscuritas, cum difficultate hypothesium certare videtur«[1]). Sława Peurbacha i tępy zmysł krytyczności w średniowieczu sprawiły, że teoryę jego powszechnie przyjęto, nie przeczuwając nawet, że tkwi w niej pomyłka geometryczna. Niejasność wywodów Peurbacha wywołała jednak potrzebę komentarzów jego teoryk: pism takich wyprodukowano w XV i XVI wieku ilość znaczniejszą. Do nich należały także i komentarze wypracowane przez naszego Brudzewskiego. Również i przy innych sposobnościach wdawano się w objaśnianie Peurbachowskiej teoryi, tak zwłaszcza w pismach odnoszących się do poprawy kalendarza: sprawy będącej ustawicznie na porządku dziennym począwszy od soboru bazylejskiego. W rzeczywistości, zamiast wyjaśnić rzecz, zaciemniono ją jeszcze bardziej. Najdalej pod tym względem zaszedł teolog paryski Albertus Pighius: skutkiem niedostatecznych wiadomości w matematyce wyczytywał on w Peurbachu czego tam niema i zabrnął w zadziwiające sprzeczności. M. i. doszedł on do wniosków, że nachylenie ekliptyki do równika wzrasta z biegiem czasu(!) a że równonoc wiosenna zachodzi pięć dni wcześniej, aniżeli mniemał to ogół astronomów ówczesnych!

Przeciwko tym i kilku innym podobnym twierdzeniom wystąpił Marco Beneventano. Zwrócił uwagę na błąd — dotąd niespostrzeżony — w teoryi Peurbacha, wskazał, że naprawieniem tej pomyłki usuwa się wszystkie sprzeczności, trapiące nietylko Pighiusa, ale i wszystkich komentatorów. Tem samem ugodził on w rdzeń rzeczy. Ale oto z teoryi Beneventana wynikało jedno następstwo, które współczesnym wydawało się niepodobnem do wiary: ruchomość punktów równonocnych. Dotychczas bowiem uchodziły one za stałe, a pozorny ruch gwiazd stałych, zwany dzisiaj precessyą, poczytywano za rzeczywistość. Z teoryi jego wynikało i to jeszcze, że Alfonsyńskie długości uranograficzne należy liczyć po ekliptyce ruchomej, a nie po stałej, jak to wspomniany Pighius — nietylko zresztą on sam — uporczywie twierdził. Stąd właśnie wyniknął ów spór naukowy między Beneventanem a Pighiusem, Apologeticum opusculum pierwszego i pełen zelżywych wyrazów pamflet drugiego.

Rozpoznać, kto z nich miał racyę, Pighius (a względnie Peurbach) czy też Benewentanin, daje się tylko restytucyą myśli twórców tablic Alfonsyńskich. Należy oczywiście odtworzyć myśl tę na podstawie samych tablic, bez wplątywania w rzecz mniemań różnych komentatorów. Stosuje się to przedewszystkiem do najbardziej spornej części sprawy: do jakości ruchu zwanego motus trepidationis, inaczej motus accessus et recessus octavae sphaerae. Jest to ta część całkowitej precessyi, która odpowiadała peryodycznemu chwianiu się sfery ósmej, czas jakiś na wschód, potem na zachód i t. d. W rzeczywiste istnienie tego ruchu wierzyły

[1]) Theoricae novae planetarum Georgii Purbacchi. ab Erasmo Reinholdo Salveldensi ... illustratae scholiis ...., Vitebergae 1542, fol. d$'_7$ i f$'$.

święcie całe wieki średnie, wierzył jeszcze Kopernik, lubo u niego już nie sfera ósma, ale same punkty równonocne (tak samo jak u Beneventana) ulegają takiemu ruchowi. Natomiast u Kopernika cała precessya, a więc i ów domniemany motus trepidationis, jest wytłómaczona ruchem dorocznym ziemi wokoło słońca, wespół z chwianiem się samejże osi ziemskiej: a tego pomysłu kapitalnego niema co szukać u Beneventana.

Dojście geometrycznych podstaw Alfonsyńskiej doktryny trepidacyi (XIII wiek) ułatwi nam okoliczność, że doktryna ta powstała najoczywiściej pod wpływem starszej, a w szczegółach doskonale znanej Thâbitowskiej (IX wiek). Zobaczymy zaraz, że pomimo znacznych różnic ilościowych są one jakościowo bardzo zbliżone. Już Delambre spostrzegł[1]), że kąty σ wyrażające zmienną z czasem wielkość chwiania się sfery ósmej były zarówno w tablicach Alfonsa jak i u Thâbita obliczone według tego samego wzoru, a mianowicie:

$$\sin \sigma = \sin \gamma . \sin \theta, \tag{1}$$

gdzie γ jest stałe, zaś kąt θ argumentem tablic zmieniającym się proporcyonalnie do czasu, liczonego od pewnej — tu i tam oznaczonej ery. Różnica pomiędzy obydwoma polega tylko na odmiennych wartościach kąta γ i różnie przyjętej chyżości wzrostu kąta θ. U Thâbita kąt γ wynosi $4^{\circ}\,18'\,43''$, u Alfonsa równo 9°; całkowity okres zmienności kąta θ wynosi tam $4171^1/_2$ lat, tutaj 7000 lat okrągło. Budowa tablicy trepidacyi u Alfonsa według wzoru (1) świadczy więc niewątpliwie, że — tak samo jak u Thâbita — przyjęto i tu ruch jednostajny »capitis Arietis octavae sphaerae« po obwodzie małego kółka (o kątowym promieniu $= \gamma$), którego środkiem jest punkt C zwany »caput Arietis nonae sphaerae«. Ósma sfera chwiała się więc po obwodzie tego kółka sfery dziewiątej (trepidacya), dziewiąta obracająca się bardzo leniwo (u Alfonsa 49 tysięcy lat, równo) około prostej nachylonej pod kątem $23^1/_2$ stopni do osi świata (oś sfery dziesiątej) miała tłómaczyć nieperyodyczną część wzrostu długości uranograficznych, tj. wiekową część precessyi. Wreszcie sfera dziesiąta t. zw. *primum mobile* zdawała sprawę już tylko z obrotu ziemi dokoła jej osi, a raczej ze zjawisk zachodu i wschodu rozgrywających się w przeciągu jednej doby, jednako u wszystkich ciał niebieskich.

Tak więc, zarówno u Alfonsa jak u Thâbita istnieją aż dwie ekliptyki: jedna stała sfery dziewiątej (względnie 10-tej), a druga ruchoma należąca do ósmej. Pomysłem tym usiłowano wytłómaczyć dwie naraz rzeczy: domniemaną, a w istocie fikcyjną niejednostajność wiekowego wzrostu długości gwiazd stałych, powtóre zaś zmienność powolną kąta pomiędzy ekliptyką i równikiem, a więc niewątpliwy fakt przyrody. Wbrew temu, co dzisiaj — dzięki odkryciu Kopernika — wiemy na pewne, uważały średnie wieki równik za nieruchomy; obrót ekliptyki stałej dokoła jej osi, wraz z „trepidacyą“ ruchomej względem stałej, miały zdawać sprawę z całości zjawisk precessyi. Kopernik zwalił to wszystko: u niego to po raz pierwszy ekliptyka jest tylko jedna i nieruchoma, natomiast równik ma położenie zmienne z czasem, ruchome są punkty równonocne. Czy nie miał on jakiego poprzednika, który mu utorował drogę do kapitalnej tej myśli? A przynajmniej, czy nie istniały kiedy jakie wyobrażenia, będące pośredniczącem ogniwem pomiędzy starą doktryną a Kopernika teoryą precessyi, tą wspaniałą kreacyą jego umysłu, która w dynamicznem wytłómaczeniu tych zjawisk przez Newtona

[1]) Histoire l'Astronomie du moyen âge. Paris 1819, pag. 75 i 251.

miała otrzymać tak świetne potwierdzenie i sankcyę ostateczną?... Oto kwestya, która z pewnością zasługuje na lepsze niż dotąd wyświetlenie. Mniemamy, że jedno ze wspomnianych ogniw pośredniczących powiodło się nam wykryć w pomysłach Marka z Benewentu. Bo chociaż i on nie wyzwolił się zupełnie od starego wyobrażenia o rzekomym obrocie sfery dziewiątej, to jednak przynajmniej część jedną ruchu precessyjnego odważył się złożyć na karb ruchomości samych punktów równonocnych.

Ponieważ ten jego wniosek był następstwem wykrycia przezeń geometrycznego błędu Peurbacha w interpretacyi precessyjnych tablic Alfonsa, warto będzie sprawdzić poprawność jego rozumowania, a zarazem wykazać istnienie sprzeczności w Peurbachowskich wywodach.

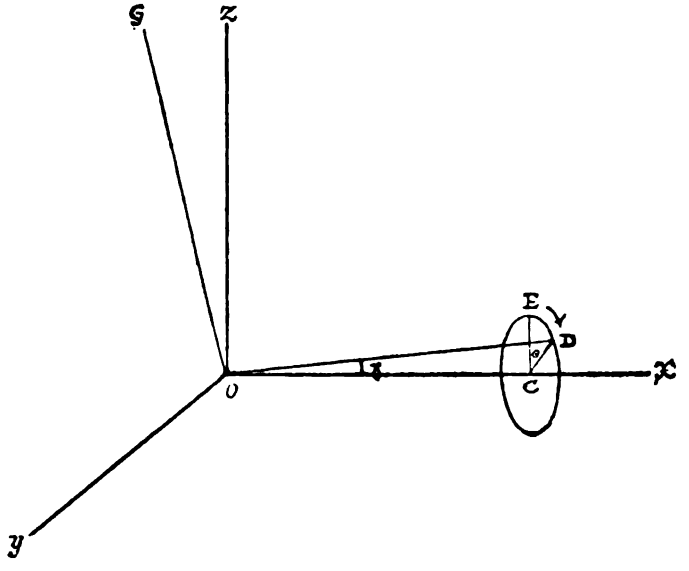


Fig. 1.

Na figurze mamy układ współrzędnych X, Y, Z, którego oś OX przyjęliśmy w kierunku prostej łączącej środek O ziemi z punktem C średniowiecznej sfery dziewiątej, zwanym „caput Arietis nonae sphaerae". Jest on przecięciem się równika z nieruchomą ekliptyką na tej sferze. Dokoła punktu C, w płaszczyźnie prostopadłej do OX pomyślmy sobie małe koło zatoczone promieniem sferycznym $= \gamma$, a na jego obwodzie punkt D poruszający się jednostajnie; najwyższy punkt tego koła ponad płaszczyzną XOY niech będzie E. Ruch punktu D niech się odbywa w kierunku strzałki od E ku D; ruchoma prosta OD opisuje więc pobocznicę zwykłego stożka prostego, którego osią jest OX, a którego dowolna tworząca OD zamyka z OX stały kąt γ. Ruch punktu D, a więc i prostej OD przyjęliśmy jednostajny, zatem dwuścienny kąt θ, jaki zamyka płaszczyzna DOC z płaszczyzną XOZ, wzrasta proporcyonalnie do czasu t. Nakoniec płaszczyznę współrzędnych XOY

przyjmijmy za ekliptykę stałą, tj. sfery dziewiątej; biegunem jej będzie więc Z, a biegunową prosta OZ.

Jeżeli teraz postanowimy, że ruchomy punkt D ma oznaczać »caput Arietis« sfery ósmej, a więc jeden z punktów ekliptyki ruchomej, to stanie się jasnem, że w mechanizmie tym — jeszcze niewykończonym — mamy właśnie foronomię Alfonsyńskich tablic trepidacyi. Teraz jednak zjawia się główna trudność. Ruchoma ekliptyka, tj. sfery ósmej, przechodzi na pewne przez prostą OD, punkt D jest bowiem »caput Arietis octavae sphaerae«, ale to jeszcze nie wystarcza, aby wyznaczyć każdorazowe płaszczyzny tej położenie w pewnej oznaczonej chwili, tj. przy pewnej oznaczonej wartości kąta θ. Przez prostą OD daje się bowiem przesunąć nieskończenie wiele różnych płaszczyzn: brakuje tu więc jeszcze jednego warunku określającego to położenie.

Peurbach w swych teorykach, wśród długiego i nużącego wywodu powiada, że biegun ekliptyki ruchomej w mechanizmie trepidacyi sfery ósmej porusza się »po linii prostej równoległej do OC«. Znaczy to, że biegunowa OZ_1 (głoska Z_1 nie umieszczona na figurze) ruchomej ekliptyki nie opuszcza nigdy płaszczyzny XOZ, a względnie jej rozszerzenia X'OZ. Gdyby tak rzeczywiście wyobrażali sobie tę rzecz twórcy tablic Alfonsa, to możnaby natychmiast podać wszystkie szczegóły urządzenia tego mechanizmu. Łatwy rachunek, którego tu nie umieszczam [1]), uczy, że przyjąwszy za Peurbachem biegunową OZ_1 ruchomej ekliptyki statecznie leżącą w płaszczyźnie XOZ, otrzymuje się wprawdzie wzór (1) jako prawo trepidacyi, ale tylko wówczas, jeżeli kąt σ będziemy liczyli po ruchomej ekliptyce, a nie po stałej. Mimo to Peurbach twierdzi, że kąt ten po stałej ekliptyce liczyć należy, popada więc w sprzeczność logiczną z własnem założeniem. Tą właśnie pomyłką wprowadził on w błąd niemal wszystkich swoich następców. Wolno mu było kąt σ tablic Alfonsyńskich rozumieć jako liczony — jak twierdzi — po stałej ekliptyce, wszelako wówczas, jak zobaczymy, na prawo trepidacyi nie otrzyma się wzoru (1), ale odmienny.

Przyjęcie za Peurbachem, że biegunowa OZ_1 nie opuszcza płaszczyzny XOZ nie świadczy jednak jeszcze, iż tylko w taki sposób znajdzie się wzór (1), a możnaby podejrzywać, że ten sam związek dałby się otrzymać, chociażbyśmy prostej OZ_1 nie zmuszali do statecznego pozostawania w płaszczyźnie XOZ. Wobec tego najstosowniej będzie oprzeć się wyłącznie na tem, co mówią Canones i liczby w precessyjnych tablicach Alfonsa i wyprowadzić stąd konsekwencye rachunkiem.

Z budowy tych tablic, z liczb w nich zawartych, a wreszcie z kanonów wynika tylko tyle na pewne:

a) Prosta OD opisuje dokoła OC pobocznicę stożka prostego ruchem jednostajnym; kąt γ wynosi 9^0.

b) »Trepidacya«, tj. nierówność całej precessyi jest różnicą uranograficznej długości punktów C i D; wielkość jej wyraża się kątem σ, którego wartość znajduje się z równania (1).

Co do *b)* zachodzi dwuznaczność. Peurbach, a za nim prawie wszyscy astronomowie średniowieczni sądzili, że przez OD i OZ należy przesunąć płaszczyznę H, a kąt dwuścienny między płaszczyznami H i XOZ uważali za trepi-

[1]) Podaję bowiem niżej rachunek odwrotny, dla sprawy ważniejszy.

dacyę σ. Natomiast Marco Beneventano utrzymuje, że należy w tym celu wziąć prostą OZ_1, nie OZ, a kąt σ uważa za dwuścienny pomiędzy Z_1OD i XOZ.

Ażeby pozostać niezależnym od tej dwojakiej interpretacyi tablic Alfonsa, przesuńmy przez OD płaszczyznę o g ó l n ą, byle tylko zbliżoną do XOZ (gdyż kąt γ jest mały) i nazwijmy ją R. Trzy płaszczyzny XOZ, COD i R utworzą naroże trójścienne, któremu odpowiada trójkąt sferyczny CDG przedstawiony tu na figurze.

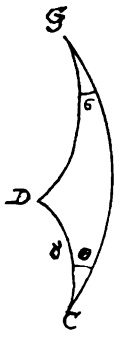


Fig. 2.

Płaszczyzna R przetnie płaszczyznę XOZ w prostej OG, o której nie wiemy jeszcze, czy będzie biegunową ruchomej ekliptyki, to jednak wiemy, że kąt pomiędzy płaszczyznami COG i DOG ma być równy właśnie Alfonsyńskiemu kątowi σ.

W tym trójkącie znamy więc jeden bok γ, oraz dwa kąty θ i σ. Stąd najpierw

$$\sin DG = \frac{\sin\gamma \sin\theta}{\sin\sigma},$$

a że według liczb w tablicach Alfonsa $\sin\sigma = \sin\gamma . \sin\theta$, zatem $\sin DG = 1$, t. j. bok DG wynosi 90°, bez dwuznaczności, jaka się trafia w tym przypadku rozwiązywania trójkąta sferycznego. Skutkiem tego pozostały bok trójkąta wyznaczy się równaniem

$$\operatorname{tang}(CG) = -\cot\gamma . \sec\theta,$$

a że kąt (CG) jest identyczny z XOG, więc równania analityczne prostej OG będą $y = o$, $z = x \operatorname{tang}(CG)$, t. j.

$$(2) \qquad x = -\operatorname{tang}\gamma \cos\theta . z, \quad y = 0.$$

Rzucając prostą OD na osie współrzędnych, otrzymujemy natychmiast jej równania

$$(3) \qquad x = \cot\gamma \sec\theta . z, \quad y = \operatorname{tang}\theta . z,$$

a następnie równanie płaszczyzny R przesuniętej przez obie te proste

$$(4) \qquad x \cot\gamma \sin\theta - y(\cot^2\gamma + \cos^2\theta) + z \sin\theta \cos\theta = 0.$$

Przesuńmy dalej przez O płaszczyznę S prostopadłą do OG; ten warunek prostopadłości doprowadza na mocy (2) do jej równania

$$(5) \qquad x - z \cot\gamma \sec\theta = 0.$$

Jeżeli wreszcie przez OD przesuniemy płaszczyznę E prostopadłą do płaszczyzny R, to oczywista, że E będzie ekliptyką ruchomą. Z warunków tych, na mocy związków (3) i (4), otrzymamy według zasad geometryi analitycznej równanie płaszczyzny E

$$(6) \qquad x - z \cot\gamma \sec\theta = 0,$$

a więc dokładnie to samo, co i płaszczyzny S uwidocznione pod (5). Zatem sama płaszczyzna S jest ekliptyką ruchomą, a więc prosta OG jej biegunową, zaczem dalej prosta OZ_1 nie różni się od prostej OG, t. j. biegunowa ruchomej ekliptyki nie opuszcza nigdy płaszczyzny XOZ. T a w i ę c, a l e t e ż t y l k o t a c z ę ś ć t w i e r d z e n i a P e u r b a c h a j e s t p r a w d z i w ą, n a t o m i a s t c z ę ś ć d r u g a j e s t b ł ę d n ą. Z powyższego widać bowiem, że kąt dwuścienny σ jest utworzony przy krawędzi OZ_1 t. j. OG, a nie przy krawędzi OZ, że więc trepidacya sfery ósmej ma być liczona po ekliptyce ruchomej, a nie po stałej, jak to Pighius za Peurbachem przeciwko Beneventanowi, na podstawie urojonych dowodów utrzymywał.

Wnioski nasze można sprawdzić *a posteriori*, t. j. wykazać, że przyjąwszy kąt σ' pomiędzy płaszczyznami Z_1OX (czyli ZOX) i Z_1OD w znaczeniu Alfonsyńskiej trepidacyi, otrzymamy dokładnie wzór (1). Płaszczyzna Z_1OD przesunięta przez proste $OZ_1(=OG)$ i OD ma równanie (4), kąt σ' między nią a płaszczyzną współrzędnych Z_1OX (utworzony przy krawędzi OZ_1) wyznaczy się więc z równania

$$\cos\sigma' = \frac{\cot^2\gamma + \cos^2\theta}{\sqrt{\cot^2\gamma\sin^2\theta + (\cot^2\gamma + \cos^2\theta)^2 + \sin^2\theta\cos^2\theta}} =$$

$$= \frac{\cot^2\gamma + \cos^2\theta}{\sqrt{\sin^2\theta(\cot^2\gamma + \cos^2\theta) + (\cot^2\gamma + \cos^2\theta)^2}} =$$

$$= \sqrt{\frac{\cot^2\gamma + \cos^2\theta}{1 + \cot^2\gamma}} = \sqrt{\cos^2\gamma + \sin^2\gamma\cos^2\theta}\ ;$$

zatem

$$\sin\sigma' = \sqrt{1 - \cos^2\sigma'} = \sin\gamma\sin\theta\,,$$

z uwagi więc na (1)

$$\sin\sigma' = \sin\sigma\,, \quad \sigma' = \sigma\,,$$

kąt σ' jest więc identyczny z Alfonsyńską ilością σ.

Gdybyśmy jednak szukali kąta dwuściennego ρ pomiędzy płaszczyznami ZOX i ZOD, utworzonego więc przy biegunowej OZ stałej ekliptyki jako krawędzi, to otrzymalibyśmy równanie

$$\tan\rho = \tan\gamma\,.\sin\theta\,, \tag{7}$$

a więc związek różny od (1). Wprawdzie gdy kąt γ (sferyczny promień małego kółka) jest mały, to obydwa wzory (1) i (7) przy tych samych wartościach na θ dają zbliżone wartości kątów σ i ρ, niemniej jednak jest pewnem, że Alfonsyńska tablica trepidacyi nie była liczona według wzoru (7), ale według (1). Kilka przykładów z konkretnemi na γ i θ wartościami zaświadczy o tem wymownie.

Mała tabelka, która następuje, zawiera w pierwszej kolumnie zmienny argument θ, w drugiej odpowiedne tym kątom wartości trepidacyi, wzięte wprost z tablic Alfonsa, w trzeciej i czwartej przynależne wartości kątów σ i ρ obliczone według wzorów

$$\sin\sigma = \sin 9^0\,.\sin\theta\,, \quad \tan\rho = \tan 9^0\,.\sin\theta\,,$$

gdyż u Alfonsa $\gamma = 9^0$). nakoniec w piątej i szóstej odstępstwo obrachowanych σ, ρ od liczb drugiej kolumny.

θ	Alfons.	σ	ρ	Alf. $-\sigma$	Alf. $-\rho$
25^0	$3^0 47' 21''$	$3^0 47' 27''$	$3^0 49' 46''$	$-6''$	$-145''$
30	4 29 10	4 29 10	4 31 40	0	-150
35	5 8 51	5 8 52	5 11 27	1	-156
40	5 46 16	5 46 16	5 48 47	0	-151
45	6 21 2	6 21 3	6 23 25	-1	-143
50	6 52 58	6 52 57	6 55 4	$+1$	-126
55	7 21 44	7 21 44	7 23 32	0	-108
60	7 47 10	7 47 10	7 48 37	0	-87

Stąd widać, że kąty σ zgadzają się wyśmienicie z wartościami w tablicy Alfonsa: niezgodność wyjątkowo tylko przekracza jednę albo dwie sekundy łuku, kiedy tymczasem niezgoduość kątów ρ, zawsze w tę samą stronę, dosięga wartosci 150′′, a nawet ją przekracza. Różnica $(\rho - \sigma)$ staje się maximum w pobliżu θ równege 35·3° i wynosi około 156′. Liczby drugiej kolumny wyjęliśmy z Tabulae regis Alphonsi, Venetiis 1492, fol. b_3 *recto*; jest to ta sama edycya, której używał Kopernik.

Z tego wszystkiego wynika niewątpliwie, że mylili się — i grubo — ci z astronomów średniowiecznych, którzy trepidacyę w tablicach Alfonsa odnosili do stałej ekliptyki, t. j. uważali ją za kąt pomiędzy płaszczyznami ZOX i ZOD. W rzeczywistości był to bowiem kąt dwuścienny pomiędzy Z_1OX i Z_1OD.

Wyrozumienie pozostałych szczegółów teoryi trepidacyi u Beneventana nie przedstawia teraz już żadnych trudności. Ponieważ równik (nieruchomy) ma przechodzić przez prostą OC, a z ekliptyką stałą zamykać kąt stały ε, przeto równaniem płaszczyzny równika będzie

$$y - z \cot \varepsilon = 0 ; \tag{8}$$

przecięcie się tej płaszczyzny z ruchomą ekliptyką (6), t. j. ruchoma prosta równonocna wyznaczy się więc z równań

$$x = z \cot \gamma \sec \theta , \quad y = z (\cot \varepsilon - \cot \gamma \sec \theta) , \tag{9}$$

przecięcie się ekliptyki ruchomej (6) ze stałą ma równania $x = 0$, $z = 0$, co odpowiada prostej OY. Ten szczegół jest probierzem poprawności naszego rozumowania. Mówi bowiem Beneventanus [1]), że trepidacyjny ruch sfery ósmej odbywa się »hac lege«, iż ekliptyka tej sfery (t. j. ruchoma) przecina ekliptykę stałą, t. j. sfery dziewiątej »in capitibus Cancri et Capri illius ipsius eclipticae nonae sphaerae, hoc est in punctis distantibus a polis circellorum per q u a d r a n t e m«. Skoro bowiem punkt C przedstawia »caput Arietis« sfery dziewiątej, to »caput Cancri« tej samej sfery musi znajdować się na ekliptyce stałej w odległości (kątowej) ćwiartki okręgu koła od punktu C, musi więc leżeć na prostej OY, a ona właśnie jest — jak to widzieliśmy — przecięciem się obydwóch ekliptyk.

Zmienny z czasem kąt ε pomiędzy ruchomą ekliptyką a równikiem znajduje się w tym mechanizmie ze związku

$$\cos \varepsilon = \frac{\cos \gamma \cos \varepsilon}{\sqrt{\cos^2 \gamma + \sin^2 \gamma \cos^2 \theta}} , \tag{10}$$

gdzie stały kąt ε należy tak wyznaczyć, iżby maximum kąta ε (dla $\theta = 0$) równało się Ptolemeuszowej wartości 23°51′ nachylenia ekliptyki do równika. W ten sposób doktryna ta usiłowała zdać sprawę z wiekowych zmian tego nachylenia, a więc z faktu przyrody, który pod koniec XV stulecia nie był już tajemnicą. Inna rzecz jednak, czy największość tego kąta wynosi rzeczywiście 23°51′, jak sobie to wówczas wyobrażano.

Wspomnę nakoniec o ciekawym szczególe w teoryi Beneventana. Powiada on mianowicie: [2]) »Ex quo sequitur correllarium hoc, quod licet praedicta duo capita Arietis et Librae octavae sphaerae perfectos describant circulos, nulla alia

[1]) Apologeticum opusculum etc., fol. F_4.
[2]) Ibid. fol. F_4'.

duo puncta tamen praeter haec describent circulos, quinimo capita Cancri et Capri eiusdem octavae utrinque a capitibus Cancri et Capri nonae figuras describent quasi conoidales fastigium habentes in ipsis eisdem capitibus Cancri et Capri nonae, bases vero curvae erunt descriptae a capitibus Cancri et Capri octavae, sive caeli stellati«; utrzymuje więc m. i., że punkty przesileń opisują figury »konoidalne«. Ten wniosek jego można sprawdzić z łatwością.

Dowolna prosta leżąca w płaszczyźnie (6) ekliptyki ruchomej, a przechodząca przez punkt O ma równania

$$x = z \cot\gamma \sec\theta\,, \quad y = z \,.\, k\,, \tag{11}$$

gdzie k jest ilością na razie dowolną. Jeżeli ta prosta ma odpowiadać punktom przesileń (letniego lub zimowego), to kąt pomiędzy nią a ruchomą prostą równonocną (9) musi być prosty, a wówczas warunek prostopadłości

$$\cot^2\gamma \sec^2\theta + k\,(\cot e - \cot\gamma \sec\theta) + 1 = 0$$

wyznaczy nieoznaczoną dotąd ilość k. Podstawiwszy wynikającą stąd jej wartość w drugie z równań (11), otrzymamy równania

$$x = z \cot\gamma \sec\theta\,, \quad y = z\,\frac{\cot^2\gamma \sec^2\theta + 1}{\cot\gamma \sec\theta - \cot e}$$

wyznaczające zmienne z czasem położenie obydwóch przesileń P_1 i P_2. Rugując stąd iloczyn $\cot\gamma \sec\theta$ zależny od czasu, otrzymamy równanie

$$x^2 + z^2 = y\,(x - z \cot e) \tag{12}$$

odpowiadające powierzchni opisywanej przez prostą OP_1 (albo OP_2). Jest to stożek eliptyczny, jak widać na pierwszy rzut oka. Przecięcie się jego z powierzchnią kuli $x^2 + y^2 + z^2 = a^2$, wyobrażającą — wobec dowolnego a — sferę ósmą, daje krzywą o podwójnej krzywiźnie, różną oczywiście od koła, istotnie więc ową »figura quasi conoidalis«, jaką według Beneventana punkty przesileń zakreślają w przestrzeni.

O prawach tarcia wewnętrznego.

Przez

WŁADYSŁAWA NATANSONA.

Wniesiono na posiedzeniu dnia 4. Lutego 1901. r.

O ile nam wiadomo, twórcą poglądu na istotę płynnej postaci materyi, jakiego trzymamy się w rozprawie niniejszej, jest Poisson [1]). Mianowicie pierwszy Poisson dopatrzył się w płynach nieustannego, zazwyczaj nader spiesznego dokonywania się zjawiska, które polega na dostosowywaniu się płynu do każdego odkształcenia, zatem na uspakajaniu się i niknięciu stanu wytężenia, zawsze towarzyszącego odkształceniu. Zjawisko to, za Maxwellem, będziemy niekiedy krótko nazywali relaxacyą, czyli po polsku: zluźnianiem. Jest ono przykładem dokonywania się w łonie materyi tak zwanej koercyi, wewnętrznego działania, które charakteryzuje materyą i stanowczo odróżnia ją od eteru [2]).

Stokes, w badaniu tarcia wewnętrznego [3]), przyjął pogląd Poissona na istotę stanu płynnego. Następny krok uczynił Clerk-Max-

[1]) Mémoire sur les Equations Générales de l'Equilibre et du Mouvement des Corps solides élastiques et des Fluides, lu à l'Académie des Sciences le 12. Octobre 1829. Journal de l'Ecole Polytechnique, XX Cahier, Tome XIII, Février 1831. Zob. § VII, p. 139 i następne.

[2]) Zob. Rozprawy W. M. P. Akademii Umiejętności, tom XXIX, str. 171; tom XXVII, str. 273; tom XXX, str. 309; tom XXXIII, str. 154.

[3]) Transactions of the Cambridge Philosophical Society, Vol. VIII, p. 287 (1845). Mathematical and Physical Papers, Vol. I, p. 75 (1880).

well [1]), który zbudował szczegółową, kinetyczną (tj. zarazem molekularną i mechaniczną) teoryą zluźniania w ciałach gazowych. Na wstępie do rozprawy, na którą powołujemy się tutaj, Clerk-Maxwell wskazał [2]), w przelotnej zresztą formie prostego szkicu, co stanowi istotę poglądu Poissona i jak można tę istotę ująć analitycznie, bez żadnej pomocy hypotez molekularnych.

Do tej opisowej metody Maxwella chcielibyśmy nawiązać w pracy niniejszej. Wydaje nam się, że pogląd Poissona mógłby wywrzeć wpływ, głębszy niż dotychczas, na naukę o ruchu płynów lepkich, że powinien wzbogacić zasób matematyczny teoryi tarcia wewnętrznego. Zobaczymy, że dzisiejsza teorya, dzieło Navier'a, Poissona, Barré de Saint-Venanta, Stokes'a, O. E. Meyera, Clerk-Maxwella i innych, jest przypadkiem szczególnym, jest krańcem jednostronnym ogólniejszej teoryi, wynikającej łatwo, dzięki wspomnianej metodzie Maxwella, z Poissonowskiego poglądu.

Wydaje nam się, że rozszerzona w ten sposób teorya tarcia wewnętrznego w płynach zasługuje sama przez się, na niejaką uwagę. Nadto, może się ona przyczynić do wyjaśnienia stosunku, jaki zachodzi między płynnym a stałym stanem materyi; jest to ważny i piękny przedmiot, któremu mamy zamiar poświęcić osobną rozprawę. Wyznajemy jednakże, że główna pobudka do podjęcia pracy leżała dla nas gdzieindziej. Powiedzieliśmy wyżej, że zjawisko zluźniania jest przypadkiem szczególnym t. zw. koercyi. Badanie, któremu poświęcamy niniejszą i następne rozprawy, rozpoczynaliśmy w nadziei, że będzie może zdolne dać o prawach i właściwościach koercyi niektóre wskazówki.

§ 1. Oznaczenia.

Uważamy ciało izotropowe, które jest ciągłe i ma niem pozostawać. W tem ciele, w chwili t, obierzmy punkt, określony przez spółrzędne x, y, z. Przypuśćmy, że w pewnem odkształceniu punkt (x, y, z) doznaje widocznych w zasadzie, podlegających dostrzeganiu, lecz nieskończenie małych przesunięć ξ, η, ζ. W każdym elemencie mamy więc sześć składowych odkształcenia, które napiszemy:

[1]) Philosophical Transactions, Vol. CLVII, p. 49 (1867). Scientific Papers, Vol. II, p. 26 (1890).

[2]) Ibidem, p. 52. W przedruku zbiorowym, tom II, p. 30.

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} = \varepsilon ; \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial z} = \alpha ; \tag{1 a}$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial y} = \varphi ; \qquad \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \beta ; \tag{1 b}$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} = \psi ; \qquad \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial y} = \gamma . \tag{1 c}$$

Oznaczymy, jak następuje, składowe widocznej prędkości przemieszczenia:

$$\frac{d\xi}{dt} = u ; \qquad \frac{d\eta}{dt} = v ; \qquad \frac{d\zeta}{dt} = w ; \tag{2}$$

składowe zaś prędkości deformacyi:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = e ; \qquad \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} = a ; \tag{3 a}$$

$$\frac{\partial v}{\partial y} = f ; \qquad \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = b ; \tag{3 b}$$

$$\frac{\partial w}{\partial z} = g ; \qquad \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = c . \tag{3 c}$$

Dylatacyą i prędkość dylatacyi będziemy pisali:

$$\varepsilon + \varphi + \psi = \Delta ; \tag{4}$$

$$e + f + g = \tilde{\omega} . \tag{5}$$

Mamy $d\varepsilon/dt = e$, $d\varphi/dt = f$ i t. d., nakoniec $d\Delta/dt = \tilde{\omega}$. Przypominamy, że ξ, η, ζ są nieskończenie małe. Tem samem ε, φ, ψ, α, β, γ. u, v, w, e, f, g, a, b, c, Δ, $\tilde{\omega}$ są nieskończenie małe.

§ 2. Odkształcenie pierwotne. Założenie pierwsze.

Przypuśćmy, że w chwili $t = 0$ poddaliśmy ciało odkształceniu, które w uważanym elemencie wyraża się przez wartości:

$$\varepsilon^0, \varphi^0, \psi^0, \alpha^0, \beta^0, \gamma^0, \Delta^0 \tag{1}$$

składowych odkształcenia i dylatacyi. Zakładamy, że, na jedną chwilę, ciało ma własności idealnego sprężystego (izotropowego) ośrodka, badanego przez klasyczną teoryą sprężytości. Niechaj więc n oznacza moduł sztywności ciała w tej idealnej chwili, k moduł

ściśliwości, rozumiany tak samo; p^0 niechaj oznacza normalne, wyrównane ciśnienie, jakie panowałoby w elemencie, w chwili pierwotnej, gdyby składowe odkształcenia były w niej równe zeru. Według znanych zasad, mamy w elemencie, w uważanej chwili, następujący stan wytężenia:

$$(2\,a) \qquad p^0_{xx} - p^0 = -2n\varepsilon^0 - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\Delta^0;$$

$$(2\,b) \qquad p^0_{yy} - p^0 = -2n\varphi^0 - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\Delta^0;$$

$$(2\,c) \qquad p^0_{zz} - p^0 = -2n\gamma^0 - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\Delta^0;$$

$$(3\,a) \qquad p^0_{yz} = -n\alpha^0;$$

$$(3\,b) \qquad p^0_{zx} = -n\beta^0;$$

$$(3\,c) \qquad p^0_{xy} = -n\gamma^0.$$

Takie jednakże, idealnie sprężyste własności ciało ma mieć tylko przez chwilę. Natychmiast ma się w niem rozpoczynać działanie koercyi, t. j. ma objawiać się w niem dążność do osłabienia i zniszczenia deformacyi, do zluźnienia wytężeń, innemi słowy dążność do zamiany energii deformacyjnej, sprężystej, na cieplną. Oprócz tego na przebieg wydarzeń w elemencie mogą wpływać spółcześnie czynniki zewnętrzne, bądź spółdziałając, bądź też przeciwdziałając istniejącemu chwilowo stanowi odkształcenia.

§ 3. Działanie czynników zewnętrznych.

Przypuśćmy o czynnikach zewnętrznych, że w działaniu na stan elementu stosują się one również w zasadzie do praw, które wyraziliśmy w artykule poprzedzającym; że wytężenia nowe, przez nie wytworzone, dodają się do istniejących poprzednio bez zmian i opóźnień.

Analitycznie założenie tak się wyrazi: pamiętajmy, że wielkości $\varepsilon, \varphi, \psi, \alpha, \beta, \gamma$, które miały wartości $\varepsilon^0, \varphi^0, \psi^0, \alpha^0, \beta^0, \gamma^0$ w chwili początkowej $t = 0$, zmieniają się następnie z prędkościami

$$e,\ f,\ g,\ a,\ b,\ c.$$

Stosując więc do każdej chwili równania podobne jak (2) i (3) w § 2-gim, mamy pierwszą zmianę częściową wytężeń, wynikającą z działania czynników zewnętrznych:

$$\left(\frac{dp_{xx}}{dt}\right)_1 = -2ne - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\tilde{\omega} \qquad (1\,a)$$

$$\left(\frac{dp_{yy}}{dt}\right)_1 = -2nf - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\tilde{\omega} \qquad (1\,b)$$

$$\left(\frac{dp_{zz}}{dt}\right)_1 = -2ng - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\tilde{\omega} \qquad (1\,c)$$

$$\left(\frac{dp_{yz}}{dt}\right)_1 = -na \qquad (2\,a)$$

$$\left(\frac{dp_{zx}}{dt}\right)_1 = -nb \qquad (2\,b)$$

$$\left(\frac{dp_{xy}}{dt}\right)_1 = -nc \qquad (2\,c)$$

Ta część składowa przemiany, jaką wzory (1) i (2) wyrażają, stanowi widocznie odwracalną stronę zjawiska; w stosunku do całości przemiany możemy ją nazywać podzjawiskiem, mianowicie odwracalnem podzjawiskiem. Drugą stronę całości stanowi relaxacya, wynik koercyi, która jest podzjawiskiem nieodwracalnem wobec całości.

§ 4. Założenie o koercyi.

Zupełnie niezawiśle od gry czynników zewnętrznych, rozpoczyna się od chwili $t = 0$, jak powiedzieliśmy, działanie wewnętrzne, dążące do tego, ażeby wyrównać między sobą ciśnienia p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}, oraz do tego, ażeby ciśnienia p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} doprowadzić do zera. Będziemy oznaczali przez p „cel koercyi“, t. j. wartość, do której ciśnienia p_{xx}, p_{yy}, p_{zz} wspólnie zmierzają. Przypuśćmy, że ciało jest dane w dowolnej chwili t, w stanie odkształcenia, określonym przez wartości ε, φ, ψ, α, β, γ w elemencie, zatem w stanie wytężenia p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}, p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} i p_0, gdzie p_0 jest ciśnienie wyrównane, które panowałoby w chwili t, gdyby w tej chwili składowe ε, φ, ψ, α, β, γ były równe zeru. Jeżeli, poczynając od tej chwili, pozostawimy ciało samemu sobie, działanie koercyi doprowadzi je, zapewne zresztą po upływie czasu nieskończenie długiego, do pewnego określonego wyrównanego ciśnienia p. Mówimy zatem, że to ciśnienie p czyli „cel koercyi“ jest funkcyą

$$p = p\,(\varepsilon, \varphi, \psi, \alpha, \beta, \gamma, p_0). \qquad (1)$$

O przebiegu koercyi czynimy założenie, że wywoływane przez nią zmiany wytężenia wynoszą, co następuje:

$$(2\,a)\qquad \left(\frac{dp_{xx}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{xx}-p}{T}\,; \qquad (3\,a)\qquad \left(\frac{dp_{yz}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{yz}}{T}\,;$$

$$(2\,b)\qquad \left(\frac{dp_{yy}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{yy}-p}{T}\,; \qquad (3\,b)\qquad \left(\frac{dp_{zx}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{zx}}{T}\,;$$

$$(2\,c)\qquad \left(\frac{dp_{zz}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{zz}-p}{T}\,; \qquad (3\,c)\qquad \left(\frac{dp_{xy}}{dt}\right)_2 = -\frac{p_{xy}}{T}.$$

W tych równaniach T oznacza charakterystyczną stałą ciała, długość t. zw. okresu lub czasu zluźniania; p, jak wyżej, oznacza chwilowy „cel koercyi". Takie jest założenie, uzasadnione przez Maxwella przy pomocy teoryi kinetycznej gazów, ważne w najrozmaitszych przypadkach koercyi, jak dobrze wiadomo, pomiędzy innemi i w przypadku elektromagnetycznym.

§ 5. Założenie o ciśnieniu p.

Przez d/dt oznaczmy zmianę zupełną jakiejkolwiek wielkości, utworzoną przez dodanie do siebie zmian częściowych: $(d/dt)_1$ i $(d/dt)_2$, które określiliśmy wyżej.

Z określenia ciśnienia p, jako celu koercyi, wynika, że wielkość p nie zmienia się przez samą koercyą; zatem

$$(1)\qquad \left(\frac{dp}{dt}\right)_2 = 0 \qquad \text{czyli} \qquad \left(\frac{dp}{dt}\right)_1 = \frac{dp}{dt}.$$

Uważajmy więc zmiany ciśnienia p, wywoływane przez działanie zewnętrzne. Mamy, z mocy założenia, którego wyrazem jest równanie (1) w § 4-tym,

$$(2)\qquad \frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \varphi}\frac{d\varphi}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \psi}\frac{d\psi}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \beta}\frac{d\beta}{dt} + \frac{\partial p}{\partial \gamma}\frac{d\gamma}{dt}$$

albowiem oczywiście $dp_0/dt = 0$. Specyalizujmy teraz to założenie, wypowiedziane przez równanie niniejsze (2) lub przez (1) § 4-go Przypuśćmy, że

$$(3\,a)\qquad \frac{\partial p}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial p}{\partial \varphi} = \frac{\partial p}{\partial \psi} = -h \text{ powiedzmy; oraz, że}$$

$$\frac{\partial p}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial \beta} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial \gamma} = 0. \tag{3 b}$$

Równanie (2) przyjmuje wówczas kształt prosty

$$\frac{dp}{dt} = -h\tilde{\omega}. \tag{4}$$

Ponieważ ciało jest izotropowe, ciśnienie zaś p tyczy się stanu uspokojenia, przeto łatwo widzimy, że założenia (3) albo (4) wymagają już względy doskonałej symetryi. Ażeby wyjaśnić bliżej to założenie, zauważmy, że możemy uważać je za wynik hypotezy, podobnej do tej, jaką uczynił Stokes w swej teoryi tarcia wewnętrznego. Przypuśćmy mianowicie, że, jeśli mamy wciąż

$$e + f + g = \tilde{\omega} = 0, \tag{5}$$

wówczas p nie zmienia się, tak iż mamy

$$\frac{dp}{dt} = 0. \tag{6}$$

bez względu na wartości, jakie e, f, g, a, b, c przybierają, byle z zachowaniem warunku (5). Zatem, biorąc np.

$$e = -(f + g), \tag{7}$$

mamy mieć

$$\frac{dp}{dt} = \left(\frac{\partial p}{\partial \varphi} - \frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right) f + \left(\frac{\partial p}{\partial \psi} - \frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right) g + \frac{\partial p}{\partial \alpha} a + \frac{\partial p}{\partial \beta} b + \frac{\partial p}{\partial \gamma} c = 0 \tag{8}$$

dla wszelkich f, g, a, b, c zupełnie dowolnych, skąd wynikają poprzednie równania (3) i (4).

Możemy posunąć się dalej jeszcze o krok. Przypuszczaliśmy przed chwilą, że tylko zmiana gęstości ośrodka, ϱ, może wpłynąć na zmianę „celu koercyi". Specyalizując to założenie, możemy wyobrażać je sobie jako wypadek dwóch innych pierwotniejszych założeń: 1) ciśnienie ostateczne p (czyli „cel koercyi") jest funkcyą tylko gęstości ostatecznej i temperatury ostatecznej, jakie zostaną osiągnięte w uważanej masie elementarnej po zupełnem wewnętrznem ułożeniu się płynu 2) przez samą koercyą ani gęstość ani temperatura uważanej masy zmienić się nie może. Odrywając uwagę od ewentualnych zmian temperatury, powiadamy, że zmiana „celu

koercyi" wynika wyłącznie ze zmian gęstości, sprawianych przez wpływ czynników zewnętrznych. Symbolicznie:

$$p = p(\varrho, \vartheta); \qquad \frac{dp}{dt} = \frac{d\vartheta}{dt}\frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \frac{d\varrho}{dt}\frac{\partial p}{\partial \varrho}. \tag{9}$$

Przypuszczając $d\vartheta/dt = 0$ i podstawiając $d\varrho/dt = -\varrho\tilde{\omega}$, mamy zatem

$$\frac{dp}{dt} = -\varrho\tilde{\omega}\frac{\partial p}{\partial \varrho}. \tag{10}$$

Na moduł k mamy, w temperaturze stałej, zwykłe równanie

$$k = \varrho\frac{\partial p}{\partial \varrho}, \tag{11}$$

które jest zgodne z dawniejszem określeniem tego modułu (§§ 2 i 3), wymaga jednakże dodatkowego założenia: iż, w stanie ostatecznego ułożenia się płynu, gdy ciśnienia są wyrównane, samo odkształcenie bądź znikło, bądź jest takie ($\varepsilon = \varphi = \psi = \frac{1}{3}\Delta$, $\alpha = 0, \beta = 0, \gamma = 0$) że nowej dysymetryi ciśnień nie wywołuje. Z równań tedy (10) i (11) otrzymujemy znów dawniejsze równanie (4), z dodatkowym wypadkiem $h = k$, który odtąd będziemy uważali za hypotezę, prawdopodobnie stosującą się do płynów natury.

§ 6. O możliwości uogólnienia założeń § 5-go.

Rozumowanie, które przytoczyliśmy przed chwilą, wskazuje, że równanie

$$\frac{dp}{dt} = -k\tilde{\omega} \tag{1}$$

może służyć za wyraz hypotezy o istnieniu wogóle t. zw. równania charakterystycznego uważanego płynu

$$p = p(\varrho, \vartheta), \tag{2}$$

tyczącego się stanu uspokojenia się. Możemy zatem podjąć próbę uogólnienia równania (1) w zamiarze uwolnienia się od hypotezy, wyrażonej w równaniu (2), lub, lepiej mówiąc, w zamiarze rozszerzenia tej hypotezy.

Z natury ostatecznego ciśnienia, jakiem jest p, wynika, że pochodna dp/dt może wyrażać się tylko przez wielkość, która jest

inwaryantem transformacyj ortogonalnych. Takim właśnie inwaryantem jest, jak wiadomo, $\tilde{\omega}$. Łatwo zatem nasuwa się pomysł uogólnienia równania (1) w sposób następujący:

$$\frac{dp}{dt} = -k\tilde{\omega} + i\{e^2 + f^2 + g^2 + \tfrac{1}{2}(a^2 + b^2 + c^2) + j\tilde{\omega}^2\} \qquad (3)$$

gdzie i oraz j są nowemi stałemi. — Gdy składowe e, f, g, a, b, c zmieniają znak, przechodząc w $-e, -f, -g, -a, -b, -c$, wówczas $\tilde{\omega}$ przechodzi w $-\tilde{\omega}$, zatem, według równania (1), pochodna dp/dt przybierałaby wartość, tylko co do znaku poprzedniej przeciwną. Według równania (3), przeciwnie, pochodna dp/dt składa się z dwóch części, z których pierwsza zmieniałaby znak, druga zaś nie zmieniałaby go. Mielibyśmy zatem, w razie stosowania się równania (3), inne prawa wzrastania ciśnienia p, inne zaś zmniejszania się jego, t. j. mielibyśmy, w zachowywaniu się uspokojonego ciśnienia, niejako zjawisko histerezy.

W uogólnianiu założeń § 5-go możnaby łatwo posunąć się jeszcze znacznie dalej. Możnaby np. przypuścić, że cel ostateczny, do którego płyn, pozostawiony samemu sobie, doprowadzany jest dzięki koercyi, zależy nietylko od stanu, w którym właśnie go pozostawiamy, ale i od sposobu, w jaki płyn do tego stanu doszedł, np. od rozpędu, z jakim go osiągnął. Rozszerzając stosownie założenie (1) § 4-go, mielibyśmy wówczas, zamiast równania (2) w § 5-tym, naprzykład następujące równanie

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dt} = {} & \frac{\partial p}{\partial \varepsilon} e + \frac{\partial p}{\partial \varphi} f + \frac{\partial p}{\partial \psi} g + \frac{\partial p}{\partial \alpha} a + \frac{\partial p}{\partial \beta} b + \frac{\partial p}{\partial \gamma} c + \\ & + \frac{\partial p}{\partial e}\frac{de}{dt} + \frac{\partial p}{\partial f}\frac{df}{dt} + \frac{\partial p}{\partial g}\frac{dg}{dt} + \frac{\partial p}{\partial a}\frac{da}{dt} + \frac{\partial p}{\partial b}\frac{db}{dt} + \frac{\partial p}{\partial c}\frac{dc}{dt} + \\ & + \frac{\partial p}{\partial \frac{de}{dt}}\frac{d^2e}{dt^2} + \quad \ldots . \end{aligned} \qquad (4)$$

Biorąc nieskończoną liczbę wyrazów w szeregu podobnym, moglibyśmy[1]) wprowadzić do rachunków hypotezę, podobną do tej, jaką uczynił Boltzmann[2]) w swej teoryi „opóźnionej“ sprężystości; mo-

[1]) Zob. Maxwell, Encyclopaedia Britannica, Ninth Edition, Art. Constitution of Bodies. (Scientific Papers, Vol. II, p. 622—623).

[2]) Sitzungsberichte d. Math. Naturw. Classe d. k. Akademie zu Wien, Bd. LXX (2), p. 275 (8. October 1874).

glibyśmy wyrazić, że wartość dp/dt stanowi, w chwili t, skutek bezpośredni tego wszystkiego, co stało się w płynie, od uważanej chwili aż do $-\infty$, licząc wstecz.

Zobaczymy niebawem, że wszystkie te założenia, od najbardziej szczególnych do najbardziej ogólnych, mogą wejść jednakowo łatwo do dalszych naszych rachunków, bez różnicy zewnętrznej w ich biegu. Ograniczymy się przeto do prostych hypotez § 5-go, nie wykluczając możliwości, niejako domyślnej, rozszerzenia ich w drodze, przed chwilą wskazanej

§ 7. O deformacyi „istotnej" lub „bezwzględnej".

Oznaczaliśmy dotychczas przez

(1) $$\xi, \eta, \zeta; \varepsilon, \varphi, \psi, \alpha, \beta, \gamma, \Delta; u, v, w; e, f, g, a, b, c, \omega$$

cechy i okoliczności odkształcenia widoczne, dostrzegalne, t. j. dane bezpośrednio przez zmysły. Przesunięcia. odkształcenia i prędkości dokonywania się ich, rozumiane w ten sposób, będziemy nazywali odtąd widocznemi, pozornemi lub bezpośredniemi. Jak widzimy z § 3-go, wszystkie te pojęcia służą właściwie do opisania działania czynników zewnętrznych i wpływu ich na stan wytężenia.

Poznaliśmy następnie czynne w płynach działanie (t. zw. koercyą), która sprawia, że stan zaburzenia, wytworzony w nich, nie trwa, lecz słabnie i mija, jeśli z zewnątrz nie jest podsycany. O ilościowym przebiegu koercyi sądziliśmy według skutków, jakie sprawia na wartościach ciśnień normalnych lub stycznych. Moglibyśmy również w tym celu posłużyć się wielkościami kinematycznemi. utworzonemi na podobieństwo powyższych zmiennych (1). Oznaczmy przez

(2) $$\xi^*, \eta^*, \zeta^*; \varepsilon^*, \varphi^*, \psi^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*, \Delta^*; u^*, v^*, w^*; e^*, f^*, g^*, a^*, b^*, c^*, \omega^*$$

prawdziwe, istotne czyli bezwzględne składowe przemieszczenia. odkształcenia tudzież prędkości dokonywania się ich. t. j. wielkości, które wyrażałyby rzeczywisty stan wewnętrzny elementu, podobnie, jak wielkości (1) wyrażają stan jego pozorny, dostrzegalny bezpośrednio zmysłowo. Za sprawą koercyi, stan rzeczywisty jest wogóle zgoła odmienny od owego dostrzegalnego zmysłowo. Obecne zmienne (2) uważamy zatem jako podległe wpływowi koercyi.

gdy dawniejsze wielkości (1) z działaniem koercyi nie wiązały się wcale, wyrażając jedynie skutki działania czynników zewnętrznych.

Posługując się tedy nowemi zmiennemi (2), próbujmy wyrazić analitycznie przebieg zmian w elemencie. Uczynimy w tym celu trzy założenia; będą one odpowiadały trzem głównym założeniom, przyjętym w §§ 2, 3, 4 i 5 za podstawę dawniejszego wywodu.

Przypuścimy po pierwsze, że wielkości ε^*, φ^*, ψ^*, α^*, β^*, γ^* ulegają z jednej strony wpływowi czynników zewnętrznych, który mierzymy zmianami wielkości ε, φ, ψ, α, β, γ; z drugiej zaś strony ulegają koercyi, skutkiem której ε^*, φ^* i ψ^* zmierzają do wspólnej wartości $\frac{1}{3}\Delta^*$, pozostałe zaś ilości α^*, β^* i γ^* dążą do zera. Mamy zatem:

$$\frac{d\varepsilon^*}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\varepsilon^* - \frac{1}{3}\Delta^*}{T} \tag{3 a}$$

$$\frac{d\varphi^*}{dt} = \frac{d\varphi}{dt} - \frac{\varphi^* - \frac{1}{3}\Delta^*}{T} \tag{3 b}$$

$$\frac{d\psi^*}{dt} = \frac{d\psi}{dt} - \frac{\psi^* - \frac{1}{3}\Delta^*}{T} \tag{3 c}$$

$$\frac{d\alpha^*}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} - \frac{\alpha^*}{T} \tag{4 a}$$

$$\frac{d\beta^*}{dt} = \frac{d\beta}{dt} - \frac{\beta^*}{T} \tag{4 b}$$

$$\frac{d\gamma^*}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} - \frac{\gamma^*}{T} \tag{4 c}$$

podobnie jak w §§ 3-cim i 4-tym; przez T oznaczamy okres czasu relaxacyi, ten sam, jak w § 4-tym. Z równań (3) wynika, że

$$\frac{d\Delta^*}{dt} = \frac{d\Delta}{dt}. \tag{5}$$

Przypuścimy powtóre, że stan wytężenia jest w każdej chwili zależny liniowo od prawdziwego czyli istotnego stanu odkształcenia. Innemi słowy, rozciągamy prawo Hooke'a do płynów, ale pod warunkiem stosowania go do prawdziwych, a nie do widocznych czyli pozornych odkształceń; odróżnienie, które co do ciał doskonale sprężystych byłoby zbyteczne, jest zaś przeciwnie konieczne w przypadku płynów. Zatem kładziemy

(6 a) $$p_{xx} - p_0 = -2n\varepsilon^* - (k - \tfrac{2}{3}n)\Delta^*;$$

(6 b) $$p_{yy} - p_0 = -2n\varphi^* - (k - \tfrac{2}{3}n)\Delta^*;$$

(6 c) $$p_{zz} - p_0 = -2n\psi^* - (k - \tfrac{2}{3}n)\Delta^*;$$

(7 a) $$p_{yz} = -n\alpha^*;$$

(7 b) $$p_{zx} = -n\beta^*;$$

(7 c) $$p_{xy} = -n\gamma^*.$$

Ciśnienie pierwotne p_0 panowałoby w elemencie, gdyby nie było w nim odkształcenia.

Przypuśćmy po trzecie, że ciśnienia p_{xx}, p_{yy}, p_{zz} osiągają pewną wartość p, gdy koercya osiągnęła swój cel. t. j. doprowadziła ilości ε^*, φ^*, ψ^* do wspólnej wartości $\frac{1}{3}\Delta^*$. Jest to zatem ciśnienie ostateczne, uspokojone, wyrównane, które nazywaliśmy dawniej „celem koercyi". Jednocześnie ciśnienia styczne p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} znikną, skutkiem znikania ilości α^*, β^*, γ^*. Wstawiając do równań (6) wspomniane ostateczne czyli „uspokojone" wartości, otrzymamy

(8) $$p - p_0 = -k\Delta^*,$$

skąd wynika

(9) $$\frac{dp}{dt} = -k\frac{d\Delta^*}{dt}$$

lub, według (5),

(10) $$= -k\frac{d\Delta}{dt}$$

(11) $$= -k\vartheta.$$

jak to i dawniej znaleźliśmy. Otrzymaliśmy szczególną postać równania (mianowicie zawierającą już założenie, że $h = k$) ponieważ obecne nasze pojęcie ciśnienia uspokojonego zawiera w sobie nietylko przypuszczenie ciśnień wyrównanych, jak w § 4-tym, lecz nadto i założenie ujednostajnionego odkształcenia, co, jak widzieliśmy w końcu § 5-go, prowadzi do wypadku $h = k$.

§ 8. Równania ostateczne i ich całki.

Oznaczając, jak dawniej, przez d/dt zmianę zupełną, utworzoną z częściowych $(d/dt)_1$ i $(d/dt)_2$, mamy z równań (1) i (2) § 3-go, oraz (2) i (3) § 4-go:

$$\frac{dp_{xx}}{dt} = -2ne - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\tilde{\omega} - \frac{p_{xx} - p}{T} \tag{1 a}$$

$$\frac{dp_{yy}}{dt} = -2nf - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\tilde{\omega} - \frac{p_{yy} - p}{T} \tag{1 b}$$

$$\frac{dp_{zz}}{dt} = -2ng - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\tilde{\omega} - \frac{p_{zz} - p}{T} \tag{1 c}$$

$$\frac{dp_{yz}}{dt} = -na - \frac{p_{yz}}{T} \tag{2 a}$$

$$\frac{dp_{zx}}{dt} = -nb - \frac{p_{zx}}{T} \tag{2 b}$$

$$\frac{dp_{xy}}{dt} = -nc - \frac{p_{xy}}{T} \tag{2 c}$$

Do tych równań dołączamy jeszcze zależność (4) § 5-go

$$\frac{dp}{dt} = -h\tilde{\omega} \tag{3}$$

z prawdopodobnym związkiem $h = k$ (§ 5). Takie są ostateczne równania, do których pierwsza droga rozumowania prowadzi; zob. §§ 2., 3., 4. i 5.

Do tych samych równań prowadzą założenia i wnioski § 7-go. Z równania np. (6 a) § 7-go otrzymujemy

$$\frac{dp_{zz}}{dt} = -2n\frac{d\varepsilon^*}{dt} - (k - \tfrac{2}{3}n)\frac{d\Delta^*}{dt}, \tag{4}$$

skąd dalej, na zasadzie (3 a) i (5) tamże,

$$\frac{dp_{xx}}{dt} = -2ne - (k - \tfrac{2}{3}n)\,\tilde{\omega} + \frac{2n}{T}(\varepsilon^* - \tfrac{1}{3}\Delta^*). \tag{5}$$

Lecz, według (6 a), następnie zaś (8)

$$2n\,(\varepsilon^* - \tfrac{1}{3}\Delta^*) = -p_{xx} + p_0 - k\Delta^* \tag{6}$$

$$= p - p_{xx}; \tag{7}$$

powracając więc do powyższego (5), otrzymujemy równanie (1 a) artykułu obecnego i w podobny sposób otrzymujemy następne.

Odejmujemy równanie powyższe (3) od równań (1) i (2) odpowiedniemi stronami. Pamiętajmy teraz, że $e, f, g, a, b, c, \tilde{\omega}$ i naturalnie $(p_{xx} - p)$, $(p_{yy} - p)$, $(p_{zz} - p)$, oraz p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} są nieskończenie małe. Zaniedbując zatem nieskończenie małe wyższych rzędów, możemy napisać:

$$\frac{\partial (p_{xx} - p)}{\partial t} = -2ne - (k - h - \tfrac{1}{3}n)\tilde{\omega} - \frac{p_{xx} - p}{T} \tag{8 a}$$

$$\frac{\partial (p_{yy} - p)}{\partial t} = -2nf - (k - h - \tfrac{1}{3}n)\tilde{\omega} - \frac{p_{yy} - p}{T} \tag{8 b}$$

$$\frac{\partial (p_{zz} - p)}{\partial t} = -2ng - (k - h - \tfrac{1}{3}n)\tilde{\omega} - \frac{p_{zz} - p}{T} \tag{8 c}$$

$$\frac{\partial p_{yz}}{\partial t} = -na - \frac{p_{yz}}{T} \tag{9 a}$$

$$\frac{\partial p_{zx}}{\partial t} = -nb - \frac{p_{zx}}{T} \tag{9 b}$$

$$\frac{\partial p_{xy}}{\partial t} = -nc - \frac{p_{xy}}{T} \tag{9 c}$$

Cała nasza teorya jest więc, biorąc ściśle, ograniczona do ruchów powolnych płynu lepkiego. Innych wypadków nie mogliśmy oczekiwać, wychodząc z założeń, zaczerpniętych z teoryi sprężystości doskonałej. Do tego samego zresztą granicznego przypadku ograniczone są wszystkie teorye tarcia wewnętrznego.

Całkując równania (8) i (9). otrzymujemy:

$$p_{xx} - p = C_{xx}\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int dt\,\varepsilon^{t/T}\{2ne + (k - h - \tfrac{1}{3}n)\tilde{\omega}\} \tag{10 a}$$

$$p_{yy} - p = C_{yy}\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int dt\,\varepsilon^{t/T}\{2nf + (k - h - \tfrac{1}{3}n)\tilde{\omega}\} \tag{10 b}$$

$$p_{zz} - p = C_{zz}\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int dt\,\varepsilon^{t/T}\{2ng + (k - h - \tfrac{1}{3}n)\tilde{\omega}\} \tag{10 c}$$

$$p_{yz} = C_{yz}\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int dt\,\varepsilon^{t/T}na \tag{11 a}$$

$$p_{zx} = C_{zx}\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int dt\,\varepsilon^{t/T}nb \tag{11 b}$$

$$p_{xy} = C_{xy}\varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T}\int dt\,\varepsilon^{t/T}nc \tag{11 c}$$

Tu ε oznacza podstawę logarytmów naturalnych, litery zaś C z różnymi znakami są stałemi co do czasu, które mogą zależeć od x, y, z. Ażeby przepisać równania (10) i (11) w postaci skróconej. załóżmy:

$$\varepsilon^{-t/T}\int \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T}e = E \tag{12 a}$$

$$\varepsilon^{-t/T}\int \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T}f = F \tag{12 b}$$

$$\varepsilon^{-t/\tau}\int \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/\tau} g = G \tag{12 c}$$

$$\varepsilon^{-t/\tau}\int \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/\tau} a = A \tag{13 a}$$

$$\varepsilon^{-t/\tau}\int \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/\tau} b = B \tag{13 b}$$

$$\varepsilon^{-t/\tau}\int \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/\tau} c = C \tag{13 c}$$

$$\varepsilon^{-t/\tau}\int \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/\tau} \omega = \Theta, \tag{14}$$

oznaczmy jeszcze:

$$n\,T = \mu \tag{15}$$

$$(k - h - \tfrac{2}{3} n)\,T = \lambda. \tag{16}$$

Równanie (15) odkrył Maxwell [1]). Z równań (10) i (11) mamy teraz:

$$p_{xx} - p = C_{xx}\varepsilon^{-t/\tau} - 2\mu E - \lambda\Theta \tag{17 a}$$

$$p_{yy} - p = C_{yy}\varepsilon^{-t/\tau} - 2\mu F - \lambda\Theta \tag{17 b}$$

$$p_{zz} - p = C_{zz}\varepsilon^{-t/\tau} - 2\mu G - \lambda\Theta \tag{17 c}$$

$$p_{yz} = C_{yz}\varepsilon^{-t/\tau} - \mu A \tag{18 a}$$

$$p_{zx} = C_{zx}\varepsilon^{-t/\tau} - \mu B \tag{18 b}$$

$$p_{xy} = C_{xy}\varepsilon^{-t/\tau} - \mu C \tag{18 c}$$

Takie są wzory, które odpowiadają, w naszej teoryi, znanym związkom zwykłej teoryi tarcia wewnętrznego, wyznaczającym ilości $(p_{xx} - p)$ i t. d., oraz p_{yz} i t. d. jako funkcye liniowe składowych e, f, g, a, b, c [2]). Nasze równania zawierają wyrazy zanikające $C_{xx}\varepsilon^{-t/\tau}$ i t. d., których niema wcale w równaniach klasycznych. Zresztą zaś czynią one ilości $(p_{xx} - p)$ i t. d., oraz p_{yz} i t. d. takiemi samemi funkcyami wyrazów E, F, G, A, B, C (określonych przez

[1]) Philosophical Transactions, Vol. CLVII, p. 82 (1867). Scientific Papers, Vol. II, p. 69. (1890).

[2]) Zob. np. Stokes, Mathematical and Physical Papers, Vol. I, p. 90. eq. (8). Cambridge, 1880. — Basset, A Treatise on Hydrodynamics, Vol. II, p. 241, eq. (16). Cambridge, 1888. — Lamb, Hydrodynamics, p. 512, eq. (4) and (5). Cambridge, 1895.

równania (12) i (13)), jakiemi funkcyami samych e, f, g, a, b, c bezpośrednio ilości te są według równań zwyczajnych.

§ 9. O stałych tarcia wewnętrznego.

Stałe μ i λ, określone przez założenia (15) i (16) artykułu poprzedzającego, są naszemi „spółczynnikami tarcia wewnętrznego". Temi samemi literami oznacza większość autorów zwykłe wartości tych spółczynników. Jak wiadomo. Poisson [1]) wprowadził dwie stałe do swej teoryi tarcia wewnętrznego i nie poszukiwał, przynajmniej w ogólnym przypadku, prostego między niemi związku. Barré de Saint-Venant [2]) a zwłaszcza Stokes [3]), uzasadnili szczegółowo i jasno prawdopodobieństwo hypotez, które prowadzą do równania:

$$\lambda = -\tfrac{2}{3}\mu \tag{1}$$

Tę samą zależność (1) znalazł w gazach Clerk-Maxwell [4]), na zasadzie kinetycznej teoryi; tę samą przyjęło wielu autorów, Kirchhoff [5]) np., Lamb [6]), Basset [7]) i inni. Zupełnie odmienną przyjął O. E. Meyer [8]). Voigt [9]) powątpiewa o istnieniu jakiegokolwiekbądź związku między λ a μ. Pewne wskazówki co do granic, w jakich stosunek λ/μ musi być zawarty, można uzyskać przez obliczenie Lorda Rayleigh funkcyi dysypacyjnej, jak to już Stokes i Helmholtz czynili. Podobną drogę w teoryi sprężystości wskazał, jeśli nie mylimy się, pierwszy Jacobi; w hydrodynamice tarcia wewnętrznego poszedł nią Duhem [10]). Przypuszczając, jak to trzeba

---

[1]) Journal de l'Ecole Polytechnique, 20 cahier, tome XIII (1831).

[2]) Comptes Rendus, tome XVII, p. 1240. (1843).

[3]) Transactions of the Cambridge Philosophical Society, Vol. VIII, p. 287 (1845); Mathematical and Physical Papers, Vol. I, p 75 (1880). Zob. §§ 3, 4, 18.

[4]) Phil. Transactions, Vol. CLVII, pp. 81—82 (1867). Scientific Papers, Vol. II, p. 69 (1890).

[5]) Vorlesungen über die Theorie der Wärme, p. 193. (1894).

[6]) Hydrodynamics, p. 512. (1895).

[7]) A Treatise on Hydrodynamics, Vol. II, p. 242. (1888).

[8]) Crelle's Journal f. reine u. angew. Mathematik, Bd. 78, p. 130 (1874). Kinetische Theorie der Gase, II. Auflage, Mathem. Zusätze, p. 112—114. (1899).

[9]) Kompendium d. theoretischen Physik, Bd. I, p. 462. (1895).

[10]) Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement t des faux équilibres chimiques, Paris 1896, p. 52.

przypuścić koniecznie, że funkcya dysypacyjna płynu jest zawsze dodatnia i że stała μ jest $\geqslant 0$, otrzymujemy, że

$$\lambda \geqslant -\tfrac{2}{3}\mu \text{ [1]}. \tag{2}$$

Oto, mniej więcej, co wiadomo o związku między zwykłemi stałemi λ i μ w teoryi tarcia wewnętrznego. Zwróćmy się teraz do naszych stałych λ i μ, określonych przez równania (15) i (16) § 8go. Widzieliśmy wyżej, w § 5-tym, że równanie $h = k$, jakkolwiek bezpośrednio nie wynika z naszych założeń, jest jednak prawdopodobnie spełnione w płynach natury. Z (15) i (16) § 8-go widzimy, że założenie Stokesa i innych, wyrażone w równaniu $\lambda = -\frac{2}{3}\mu$, wypada natychmiast z przyjęcia równania $h = k$ za prawdziwe. Jeżeli zaś h jest różna od k, wówczas

$$\lambda = \left(-\tfrac{2}{3} + \frac{k-h}{n}\right)\mu; \tag{3}$$

stosunek λ/μ zależy więc wówczas nietylko od stosunku k/n, lecz również i od stosunku nowej naszej stałej h do n. Wiadomo, jak sporną, jak głośną w historyi teoryi sprężystości była sprawa stosunku k/n. Według naszych założeń, płyny mają sprężystość podobną do tej, jaką przypisujemy ciałom stałym w klasycznej teoryi; lecz nieuchronna koercya nie pozwala nam jej obserwować. Formuła (3) pokazuje, jakie zadania teoryi sprężystości należałoby rozwiązać (do czego byłyby oczywiście potrzebne dalsze założenia o naturze ciała), ażeby módz *a priori* obliczyć wartość stosunku λ/μ.

Nakoniec, z nierówności (2) otrzymujemy tylko ten wniosek, że

$$k \geqslant h \tag{4}$$

i ten warunek musi być spełniony w płynach natury.

Zbierając wypadki rozumowania, powiadamy: przeniesienie założenia Stokesa do przypadku stałych λ i μ pracy niniejszej zgadza się dobrze z uczynionemi tu założeniami, lecz nie stanowi koniecznego wyniku, którego one domagałyby się nieodzownie.

§ 10. Równania ruchu.

Oznaczając przez X, Y, Z składowe przyśpieszenia, sprawia-

[1]) W cytowanej rozprawie Duhem'a rezultat rozumowania jest inaczej podany przez prostą omyłkę rachunku.

nego w miejscu (x, y, z) przez siłę zewnętrzną, mamy trzy równania typu

$$(1a)\quad \rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \rho X - \left(\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z}\right).$$

Wstawiając związki (17) i (18) § 8-go do równań (1) powyższych, otrzymujemy r ó w n a n i a r u c h u płynu, roztrząsanego w pracy niniejszej. Pierwsze brzmi, jak następuje:

$$(2a)\quad \left\{\begin{aligned} &\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) = \\ &= \rho X - \frac{\partial p}{\partial x} - \varepsilon^{-t/\tau}\left(\frac{\partial C_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial C_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial C_{zx}}{\partial z}\right) + \\ &+ \varepsilon^{-t/\tau}\int dt\,\varepsilon^{t/\tau}\left\{n\nabla^2 u + (k - h + \tfrac{1}{3}n)\frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial x}\right\}. \end{aligned}\right.$$

Znak ∇^2 oznacza tu znany operator Laplace'a, $\tilde{\omega}$ ma być prędkością dylatacyi, czyli sumą $e + f + g$, jak w § 1-ym. Dwa dalsze równania piszemy łatwo, kierując się analogiami.

O tak zwanych funkcyach zasadniczych w teoryi równań fizyki matematycznej.

Przez

S. ZAREMBĘ.

Wniesiono na posiedz. Wydz. mat.-przyr. 4 marca 1901 r.; ref. czł. K. Żorawski.

I. Wstęp.

1) Podczas traktowania jakiejkolwiek kwestyi, należącej do dziedziny fizyki matematycznej, rola matematyka nie kończy się na wyprowadzeniu wzorów, wyrażających elementy nieznane jako funkcye elementów danych. Tego rodzaju wzory są bowiem zwykle zbyt skomplikowane, aby dały nam ogólne pojęcie o badanem zjawisku, przemawiając do naszej wyobraźni. W rzeczywistości zaś najczęściej idzie nam więcej o to, aby utworzyć sobie owo ogólne pojęcie, niż o liczebny rezultat. Stąd właśnie pochodzi poważne znaczenie, jakie mają dla fizyki matematycznej rozmaite rozwinięcia na szeregi nieskończone. Tak naprzykład nie posługujemy się w fizyce matematycznej całką, rozwiązującą zagadnienie Dirichleta w przypadku kuli, a używamy natomiast funkcyi sferyczno-harmonicznych.

Poincaré pierwszy zwrócił uwagę na to, że dla każdej zamkniętej powierzchni musi istnieć układ funkcyi, zwanych przez niego funkcyami zasadniczemi, odgrywający względem uważanej powierzchni rolę analogiczną do tej, którą odgrywają względem kuli funkcye sferyczno-harmoniczne. Samemu jednak Poincaremu nie udało się udowodnić ściśle istnienie owych funkcyi zasadniczych. Dopiero Leroy, posługując się zresztą głębokimi pomysłami

Poincaré'go, ściśle udowodnił ich istnienie i okazał, że wobec pewnych warunków zagadnienie Dirichleta można rozwiązać przez pośrednictwo szeregu funkcyi zasadniczych.

Leroy przyjął za podstawę swojej teoryi definicyę funkcyi zasadniczych, odmiennej od definicyi Poincaré'go, ale okazał, że funkcye, do których się dochodzi, specyalizując w pewien sposób jego definicyę, są właśnie funkcyami zasadniczemi Poincaré'go.

Po Leroy, Stekłow ogłosił piękne prace, tyczące się tego samego przedmiotu. Punktem wyjścia Stekłowa jest definicya odmienna i od definicyi Poincaré'go i od definicyi, jaką dał Leroy. Ale specyalizując w stosowny sposób definicyę Stekłowa, dochodzi się też do funkcyi Poincaré'go.

Ani Leroy, ani Stekłow nie zdołali uzasadnić teoryi funkcyi zasadniczych niezależnie od możliwości pewnego przekształcenia powierzchni, do której mają się odnosić uważane funkcye. Otóż przekształcenia Poincaré'go tego rodzaju można stosować w przypadkach mniej ogólnych, niż te, o których będzie mowa.

W pracy niniejszej, przyjmując za punkt wyjścia definicyę analogiczną do definicyi Stekłowa, zamierzam udowodnić niezależnie od jakiegokolwiek przekształcenia powierzchni, że funkcye zasadnicze istnieją, jeżeli tylko powierzchnia S, do której owe funkcye należą, spełnia warunki następujące:

1. Powierzchnia (S) posiada oznaczoną płaszczyznę, styczną w każdym punkcie.

2. Nazwijmy (S') część powierzchni (S), znajdującą się wewnątrz kuli (Σ), której środek O jest dowolnie obranym punktem powierzchni (S). Jeżeli tylko promień r kuli (Σ) spełnia nierówność

$$r < R,$$

gdzie R oznacza pewien odcinek stały, niezależny od wyboru punktu O na powierzchni (S), to część (S') powierzchni (S) ma własności następujące:

α) Jakakolwiek równoległa do normalnej, przeprowadzona przez punkt O do powierzchni (S), może przeciąć powierzchnię (S') najwyżej w jednym tylko punkcie.

β) Jeżeli przez γ oznaczymy kąt ostry, który tworzą normalne do powierzchni w punktach M i M' dowolnie na niej obranych, to będzie:

$$\gamma < B \cdot \overline{MM'},$$

gdzie B jest liczbą stałą, niezależną ani od wyboru punktów M i M', ani od wyboru punktu O, określającego powierzchnię (S').

Zaznaczam, że rozwinę teoryę funkcyi zasadniczych nie co do równania Laplacea, jak to uczynili Stekłow i Leroy, a co do równania ogólniejszego

$$\Delta v + \zeta v = o, \tag{1}$$

gdzie

$$\Delta v = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$$

i gdzie ζ oznacza dowolnie wybrany parametr rzeczywisty. W tym celu w taki sposób uogólnię definicyę funkcyi zasadniczych Stekłowa, aby ona stosowała się nietylko do równania Laplace'a, lecz do równania ogólniejszego typu (1).

Natomiast wzajemnym stosunkiem definicyi, którą podali: Stekłow, Leroy i Poincaré, jakoteż szeregami funkcyi zasadniczych zamierzam zająć się w pracy późniejszej.

II. Twierdzenie pomocnicze.

3) Przedewszystkiem muszę powołać się na pewne twierdzenie, które udowodniłem w jednej z prac poprzednich. Oznaczmy przez v funkcyę, która po pierwsze w obszarze (D), ograniczonym jakąkolwiek zamkniętą powierzchnią (S), mającą własności wysłowione we wstępie, spełnia równanie:

$$\Delta v - m^2 v = o, \tag{1}$$

gdzie m jest liczbą stałą dodatnią, i powtóre czyni zadość warunkowi:

$$\frac{dv}{dN} = \bar{\omega}, \tag{2}$$

gdzie $\frac{dv}{dN}$ oznacza pochodną funkcyi v, wziętą wzdłuż normalnej wewnętrznej do powierzchni (S), a $\bar{\omega}$ jest daną ciągłą funkcyą powierzchni. Jeżeli tylko parametr m spełnia nierówność:

$$m > m_0, \tag{3}$$

gdzie m_0 jest pewną liczbą stałą, zależną jedynie od powierzchni (S), to zachodzi nierówność:

$$v < \frac{C}{m}\Omega, \tag{4}$$

gdzie przez C oznaczamy pewną stałą, zależną tylko od powierzchni (S), a przez Ω maximum modułu funkcyi ω. Należy zaznaczyć, że w pracach, w których znajduje się dowód nierówności (4), przyjmowaliśmy założenie, że powierzchnia spełnia prócz warunków wymienionych we wstępie, jeszcze jeden warunek. Założenie to wprowadziliśmy ze względu na inne twierdzenia, metoda zaś podana w rzeczonych pracach do obliczenia funkcyi określonej przez równania (1) i (2), oraz wynikający z tej metody dowód nierówności (4), polegają jedynie na założeniach, wysłowionych w pracy niniejszej.

4) Oznaczmy przez $f_1(x,y,z)$, $f_2(x,y,z)$, $f_p(x,y,z)$, p funkcyi rzeczywistych, których pochodne pierwszego rzędu są ciągłe w całym obszarze (D), przez $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_p$, p spółczynników stałych rzeczywistych, przez $d\tau$ element obszaru (D), przez ds element powierzchni (S) i połóżmy:

$$f = \sum_{i=1}^{p} \alpha_i f_i \tag{5}$$

$$\begin{cases} A = \int\limits_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau - \xi \int\limits_{(D)} f^2 d\tau \\ B = \int\limits_{(S)} f^2 \, ds, \end{cases} \tag{6}$$

gdzie całkowania powinny być odpowiednio rozpostarte na cały obszar (D) i na całą powierzchnię (S) i gdzie ξ oznacza daną liczbę rzeczywistą:

Udowodnimy że, gdy p jest dość wielkie, to zawsze można tak wyznaczyć spółczynniki $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_p$, aby zachodziła nierówność:

$$\frac{A}{B} > L_p, \tag{7}$$

gdzie L_p jest liczbą dodatnią, zależącą tylko od powierzchni (S) i od liczby całkowitej p i zmierzającą do nieskończoności wraz z liczbą p.

To twierdzenie w przypadku $\xi = 0$ było po raz pierwszy udowodnione przez Leroy, a potem inaczej przez Stekłowa. Ale dowody Leroy i Stekłowa polegają na użyciu pewnego przekształcenia powierzchni (S), o którem była mowa we wstępie. Następujący do-

wód, którego podstawę w kilku słowach streściłem w nocie „Contribution a la théorie des équations de la Physique", pomieszczonej w C. R. de l'Academie des Sciences de Paris, 7 janvier 1901, wymaga tylko, aby powierzchnia *(S)* spełniała warunki wyżej podane.

5) Uważajmy ciąg funkcyi:

$$u_0, u_1, \ldots \tag{8}$$

określonych przez równania:

$$\left.\begin{aligned} \Delta u_0 - m^2 u_0 &= 0 \quad \frac{du_0}{dN} = f \\ \Delta u_h - m^2 u_h &= 0 \quad \frac{du_h}{dN} = u_{h-1} \quad (h = 1, 2, \ldots), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

gdzie m jest liczbą rzeczywistą i dodatnią, spełniającą nierówność (3). Wszystkie funkcye (8) można wyznaczyć zapomocą metody przeze mnie podanej w artykułach wyżej wymienionych.

Połóżmy:

$$I_{jt} = (-1)^{j+t} \int_{(S)} u_j u_t \, ds \qquad (j, t = 0, 1, 2, \ldots) \tag{10}$$

gdzie znaczek *(S)* wyraża, że całkowanie ma być rozpostarte na całą powierzchnię *(S)*.

Za pomocą twierdzenia Green'a, łatwo wyprowadzimy z równań (9) równania następujące:

$$\begin{aligned} \int\int_{(D)} \left\{ \frac{\partial u_j}{\partial x}\frac{\partial u_t}{\partial x} + \frac{\partial u_j}{\partial y}\frac{\partial u_t}{\partial y} + \frac{\partial u_j}{\partial z}\frac{\partial u_t}{\partial z} + m^2 u_j u_t \right\} d\tau \\ = (-1)^{j+t} I_{j,t-1} = (-1)^{j+t} I_{j-1,t} \end{aligned} \tag{11}$$

Stąd natychmiast wnosimy, że równość:

$$j + t = j' + t'$$

pociąga za sobą równość:

$$I_{j,t} = I_{j',t'}.$$

Z tego zaś wynika, iż mamy prawo wprowadzić oznaczenie, określone przez równość następującą:

$$I_{j,t} = I_{j-t}$$

Z definicyi całek I_j i z równań (11) otrzymujemy:

$$(12)\quad \begin{cases} I_{2h} = \int u_h' ds = -\iint\limits_{(D)} \left\{ \dfrac{\partial u_h}{\partial x}\dfrac{\partial u_{h+1}}{\partial x} + \dfrac{\partial u_h}{\partial y}\dfrac{\partial u_{h+1}}{\partial y} + \right. \\ \qquad \left. + \dfrac{\partial u_h}{\partial z}\dfrac{\partial u_{h+1}}{\partial z} + m^2 u_h u_{h+1} \right\} d\tau \\ I_{2h+1} = -\int u_h u_{h+1} ds = \iint\limits_{(D)} \left\{ \left(\dfrac{\partial u_{h+1}}{\partial x}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial u_{h+1}}{\partial y}\right)^2 + \right. \\ \qquad \left. + \left(\dfrac{\partial u_{h+1}}{\partial z}\right)^2 + m^2 u_{h+1}^2 \right\} d\tau \end{cases}$$

Te równania są dowodem, że zawsze

$$(13)\qquad I_j > o,$$

Przypomnijmy sobie teraz twierdzenie Schwarza.

Twierdzenie to, uogólniając je nieco, można wysłowić tak: Oznczmy przez (D_i) jakikolwiek obszar p wymiarowy $(i = 1, 2, 3, \ldots u)$, przez $d\tau_i$ element obszaru (D_i), a przez φ_i i φ_i' jakiekolwiek funkcye rzeczywiste w obszarze (D_i). Jeżeli położyć

$$I = \sum_{i=1}^{n} \int\limits_{(Di)} \varphi_i^2 \, d\tau_i$$

$$I' = \sum_{i=1}^{n} \int\limits_{(Di)} \varphi_i \varphi_i' \, d\tau_i$$

$$I'' = \sum_{i=1}^{n} \int\limits_{(Di)} \varphi_i'^2 \, d\tau_i,$$

to będzie

$$(14)\qquad I'^2 < I \, . \, I''.$$

Aby się o tem przekonać, oznaczmy przez λ i λ' dwie liczby rzeczywiste ale zresztą zupełnie dowolne i uważajmy tożsamość:

$$\lambda^2 I + 2\lambda\lambda' I' + \lambda'^2 I'' = \sum_{i=1}^{n} \int_{(\Omega_i)} (\lambda\varphi_i + \lambda'\varphi_i')^2 \, d\tau_i .$$

Z tej tożsamości wynika, że forma kwadratowa

$$\lambda^2 I + 2\lambda\lambda' I' + \lambda'^2 I''$$

dla żadnego układu wartości zmiennych rzeczywistych λ i λ' nie może przyjąć wartości ujemnej. Ten fakt zaś bezpośrednio pociąga za sobą nierówność (14).

Jeżeli teraz zastosujemy nierówności (14), to otrzymamy z równań (12) nierówności następujące:

$$I_j^2 < I_{j-1} I_{j+1} \quad (j = 1, 2, 3, \ldots) \tag{15}$$

Połóżmy:

$$\begin{cases} I_{-1} = -\int_{(S)} u_0 f \, ds, \; I_{-2} = \int f^2 \, ds \\ I_{-3} = \int_{(\Omega)} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 + m^2 f^2 \right\} d\tau \end{cases} \tag{16}$$

Łatwo otrzymamy zapomocą twierdzenia Greena, że

$$\int_{(\Omega)} \left\{ \left(\frac{\partial u_0}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_0}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_0}{\partial z}\right)^2 + m^2 u_0^2 \right\} d\tau = -\int_{(S)} u_0 f \, ds = I_{-1}$$

$$-\int_{(S)} \left\{ \frac{\partial u_0}{\partial z}\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\partial u_0}{\partial z}\frac{\partial f}{\partial z} + m^2 u_0 f \right\} d\tau = \int f^2 \, ds = I_{-2}$$

Z tych równań wnosimy naprzód, że całki I_{-1}, I_{-2} i I_{-3} są dodatnie, a prócz tego stosując twierdzenie zawarte w nierówności (14), że zachodzą nierówności następujące:

$$I_k^2 < I_{k-1} I_{k+1} \quad (k = 0, -1, -2) \tag{17}$$

Z nierówności (15) i (17) wynika, że szereg

$$\frac{I_{-2}}{I_{-1}}, \; \frac{I_{-3}}{I_{-2}}, \; \frac{I_{-4}}{I_{-3}}, \ldots . \tag{18}$$

jest malejący. Ponieważ zaś wszystkie wyrazy tego szeregu są dodatnie, przeto jest on zbieżny. Niech R będzie jego granicą, oznaczmy przez η zmienną zespoloną i uważajmy szereg:

$$\sum_{k=0}^{\infty} I_k (-\eta)^k \tag{19}$$

Oczywista, że promień zbieżności tego szeregu równa się granicy R, ciągu (18). Połóżmy

$$W=\sum_{k=0}^{\infty} u_k \eta^k \tag{20}$$

i oznaczmy przez R' promień zbieżności tego szeregu. Z twierdzenia wyrażonego przez nierówność (4) wynika, że

$$R' \geqslant \frac{m}{C}. \tag{21}$$

Udowodnimy, że zachodzi nierówność:

$$R \geqslant R'. \tag{22}$$

Istotnie, równość (20) daje:

$$\int_{(S)} W u_0 \, ds = \sum_{k=0}^{\infty} I_k (-\eta)^k,$$

jeżeli tylko

$$|\eta| < R',$$

a stąd wynika właśnie nierówność (22).

Zaznaczam, że łatwo byłoby okazać, iż nietylko zachodzi nierówność (22), ale też i nierówność

$$R \geqslant R',$$

co doprowadza do wniosku

$$R = R';$$

ale tem zajmować się nie będziemy, bo dla naszego celu wystarczy nierówność (22). Z tej nierówności i nierówności (21) wnosimy, że

$$R \geqslant \frac{m}{C},$$

Ponieważ zaś każdy wyraz ciągu (18) jest większy od granicy R tego ciągu, przeto mamy:

$$\frac{I_{-2}}{I_{-3}} \geqslant \frac{m}{C},$$

czyli korzystając z równań (16), otrzymujemy:

$$\frac{\int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau + m^2 \int_{(D)} f^2 \, d\tau}{\int_{(S)} f^2 \, ds} > \frac{m}{C}. \tag{23}$$

Zwróćmy się do równania (5) i załóżmy, że

$$p \geqslant nq^3 + 1, \tag{24}$$

gdzie n jest liczba całkowita i dodatnia, zależna jedynie od powierzchni (S), a q liczba całkowita i dodatnia, wybrana dowolnie. Poincaré dowiódł, że można zawsze tak wyznaczyć spółczynniki α wzoru (5), aby zachodziła nierówność:

$$\frac{\iint\limits_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau}{\iint\limits_{(D)} f^2 d\tau} > Eq^2,$$

gdzie E jest pewna liczba dodatnia, zależna jedynie od powierzchni (S). Z tej nierówności wnosimy, że

$$\frac{\iint\limits_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 - \xi f^2 \right\} d\tau}{\iint\limits_{(D)} f^2 d\tau} > Eq^2 - \xi. \tag{25}$$

Z drugiej strony nierówność (23) można napisać także w formie następującej:

$$\frac{\iint\limits_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{f}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 - \xi f^2 \right\} d\tau + (m^2 + \xi) \iint\limits_{(D)} f^2 d\tau}{\iint\limits_{(S)} f^2 ds} > \frac{m}{C} \tag{26}$$

Załóżmy, że

$$Eq^2 - \xi > 0, \tag{27}$$

wówczas z nierówności (25) i (26) wyniknie nierówność, którą na mocy równania (6) można napisać w postaci:

$$\frac{A}{B} > \frac{1}{1 + \frac{m^2 + \xi}{Eq^2 - \xi}} \cdot \frac{m}{C} \tag{28}$$

Mając p, wybierzmy q w taki sposób, aby prócz nierówności (24) zachodziła jeszcze nierówność

$$p < n(q+1)^3 + 1 \tag{29}$$

Wówczas, wobec dość wielkiej wartości liczby p, nierówność (27)

będzie spełniona; prócz tego biorąc $m = q$, otrzymamy na m wartość spełniającą nierówność (3). Z tych uwag i z nierówności (24), (28) i (29) łatwo wyprowadzimy wniosek następujący: jeżeli liczba p jest dość wielka, to można tak wyznaczyć spółczynniki $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_p$, aby było:

$$\frac{A}{B} > M\sqrt[3]{p}.$$

To jest właśnie dowodem naszego twierdzenia.

III. Uogólnienie i dowód istnienia funkcyi zasadniczych Stekłowa.

6) Stekłow nazywa funkcyę zasadniczą danej powierzchni *(S)* wszelką funkcyę v spełniającą w całym obszarze *(D)* ograniczonym powierzchnią *(S)* równanie:

$$\Delta v = o \tag{1}$$

i czyniącą zadość na powierzchni warunkowi:

$$\frac{dv}{dN} = \lambda \varphi v, \tag{2}$$

gdzie λ oznacza liczbę stałą, a φ daną funkcyę rzeczywistą i ciągłą punktu powierzchni *(S)*, która spełnia nierówności:

$$\varphi_1 < \varphi < \varphi_2 \tag{3}$$

gdzie φ_1 i φ_2 są dwie liczby stałe i dodatnie.

Przyjmiemy definicyę Stekłowa z tą tylko różnicą, że zastąpimy równanie (1) równaniem

$$\Delta v + \xi v = o, \tag{4}$$

gdzie ξ oznacza daną liczbę rzeczywistą.

Aby dojść do funkcyi zasadniczych, uważajmy funkcyę u spełniającą w całym obszarze *(D)* równanie

$$\Delta u + \xi u = o \tag{5}$$

i na powierzchni czyniącą zadość warunkowi:

$$\frac{du}{dN} = h\varphi u + \varphi\psi, \tag{6}$$

gdzie ψ jest funkcyą ciągłą punktu powierzchni *(S)*, a h parametr

dany. W pracach wyżej cytowanych podałem metodę wyznaczania funkcyi u w przypadku

$$\varphi = 1$$

i gdy prócz tego parametr h ma wartość rzeczywistą i nieujemną. Ale można z największą łatwością przekonać się, że metodę tę można zastosować i do przypadku, w którym φ jest funkcyą ciągłą, czyniącą zadość nierównościom (3), byleby liczba h była rzeczywistą i nie odjemną. Stosując tę metodę dojdziemy do wniosku następującego, mając na h daną nie odjemną wartość, można zawsze będzie wyznaczyć funkcyę u zapomocą równań (5) i (6) i funkcya u będzie określona jednowartościowo przez te równania, nareszcie będzie istnieć liczba dodatnia A, zależna tylko od powierzchni *(S)* i od parametrów ξ i h taka, aby było

$$u| < A\varphi_1 \Omega, \tag{7}$$

gdzie Ω jest maximum modułu funkcyi φ. To zachodzi zawsze, jeżeli tylko parametr ξ nie równa się jednej z liczb

$$k_1, k_2, k_3 \ldots, \tag{8}$$

które tworzą nieskończony ciąg liczb dodatnich, wzrastających, zależnych tylko od powierzchni *(S)* i od parametru h.

Zaznaczam, że do każdej liczby k_i ciągu (8) będzie należeć przynajmniej jedna funkcya U_i odmienna od zera, spełniająca w obszarze *(D)* równanie

$$\Delta U_i + k_i U_i = o$$

i czyniąca zadość na powierzchni warunkowi:

$$\frac{dU_i}{dN} = h\varphi U_i.$$

7) Przypuśćmy, że gdy zamiast h weźmiemy inną wartość dodatnią h', to ciąg (8) przejdzie w

$$k'_1, k'_2, k'_3 \ldots \tag{9}$$

i niech k_n będzie dowolnie wybrany wyraz należący do ciągu (8). Udowodnimy, że zawsze można wyznaczyć taką liczbę dodatnią δ_n zależącą od liczby całkowitej n, aby pod warunkiem

$$|h - h'| < \delta_n, \quad h = |= h'$$

liczba k_n nie należała do ciągu (9). Istotnie, jeżeliby w taki sposób nie można było wyznaczyć liczby δ_n, to w przedziale $(h-\delta,\ h+\delta)$, gdzie δ jest dowolnie wybrana liczba dodatnia, możnaby znaleźć nieskończenie wiele liczb spełniających warunek następujący: jeżeli h' jest jedną z tych liczb, to odpowiada jej przynajmniej jedna funkcya U, odmienna od zera i czyniąca zadość warunkom następującym:

$$\Delta U + k_n U = o$$

$$\frac{dU}{dN} = h' \varphi U,$$

to zaś jest w sprzeczności z twierdzeniem następującem.

8) Załóżmy, że można wyznaczyć n liniowo niezależnych od siebie funkcyi

(10) $$U_1,\ U_2,\ \ldots\ U_n$$

spełniających w całym obszarze (D) równanie

(11) $$\Delta U_i + \xi U_i = o,\ (i = 1, 2, \ldots n),$$

gdzie ξ jest liczba rzeczywista i czyniących zadość prócz tego warunkom

(12) $$\frac{dU_i}{dN} = \lambda_i \varphi U_i\ (i = 1, 2, \ldots n).$$

gdzie $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n$ są liczby rzeczywiste, spełniające nierówności

$$|\lambda_1| \leq |\lambda_2| \leq |\lambda_3| \leq \ldots \leq |\lambda_n|$$

Udowodnimy, że

(13) $$|\lambda_n| \geqslant M' \sqrt[3]{n},$$

gdzie M' jest liczba skończona, byleby liczba n była większa od pewnej liczby skończonej.

Przystępuję do dowodu wypowiedzianego twierdzenia. Uważajmy dwie funkcye U_i i U_j należące do układu (10). Twierdzenie Greena na mocy równań (11) daje:

$$\int_{(S)} U_i \frac{dU_j}{dN} ds - \int U_j \frac{dU_i}{dN} ds = o,$$

skąd na podstawie równań (12) otrzymujemy.

$$(\lambda_j - \lambda_i) \int_{(S)} \varphi U_i U_j ds = o.$$

Z równości tej wynika, że nierówność

$$\lambda_j - \lambda \neq 0 \tag{14}$$

pociąga za sobą równanie:

$$\int_{(S)} \varphi U_i U_j ds = 0. \tag{15}$$

Winniśmy zaznaczyć, że nierówność (14) może nie zachodzić pomimo nierówności:

$$j \neq i \tag{16}$$

przeto nie możemy powiedzieć, że z nierówności (16) zawsze wynika równanie (15). Zobaczymy jednak, że z układu (10) można zawsze utworzyć inny układ funkcyi:

$$U'_1, \; U'_2, \; \ldots \; U'_n \tag{17}$$

w taki sposób, aby 1) te funkcye spełniły równania (11) i (12), 2) aby nierówność (16) pociągała za sobą równanie

$$\int_{(S)} \varphi U'_i U'_j ds = 0 \tag{18}$$

i aby 3) był spełniony warunek

$$\int \varphi U'^2_i ds = 1. \tag{19}$$

Istotnie, jeżeli nierówność (16) nie zawsze pociąga za sobą równanie (15), to nie wszystkie liczby tworzące układ

$$\lambda_1, \; \lambda_2 \; \ldots \; \lambda_n \tag{20}$$

będą od siebie różne. Oznaczmy przez

$$\lambda_1, \; \lambda_{k_1}, \; \lambda_{k_2}, \; \ldots \; \lambda_{k_s} \tag{21}$$

układ wszystkich liczb od siebie różnych układu (20) i tak wybierzmy oznaczenia, aby było

$$1 < k_1 < k_2 \ldots < k_s.$$

Połóżmy:

$$U'_{k_1} = C^{k_1}_{11} U_{k_1}$$

$$U'_{k_1+1} = C^{k_1}_{21} U'_{k_1} + C^{k_1}_{22} U_{k_1+1}$$

$$U'_{k_1+2} = C^{k_1}_{31} U'_{k_1} + C^{k_1}_{32} U'_{k_1+1} + C^{k_1}_{33} U_{k_1+2}$$

— — — — — — — — — — — — —

$$U'_{k_2-1} = C^{k_1}_{k_2-k_1,\,1} U'_{k_1} + \ldots + C^{k_1}_{k_2-k_1,\,k_2-k_1-1} U'_{k_2-2} + C^{k_1}_{k_2-k_1,\,k_2-k_1} U_{k_2-1},$$

gdzie liczby oznaczone przez $C^{k_1}_{ij}$ oznaczają spółczynniki stałe.

Łatwo się przekonać, że spółczynnikom tym można nadać takie wartości, aby nierówność (16) pociągała za sobą równanie (18) i aby prócz tego zachodził jeszcze związek (19). Jeżeli oznaczymy:

$$f=\sum_{i=1}^{n}\alpha_i V_i \tag{22}$$

to widoczna, że funkcya f będzie spełniać równania:

$$\Delta f+\xi f=0$$

$$\frac{df}{dN}=\varphi\sum_{i=1}^{n}\lambda_i\alpha_i V_i.$$

Ponieważ zaś z twierdzenia Greena mamy:

$$\int_{(D)}\left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2\right\}d\tau=-\int_{(D)}f\Delta f\,d\tau-\int_{(S)}f\frac{df}{dN}ds,$$

przeto na podstawie równań (18) i (19) znajdziemy:

$$\int_{(D)}\left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2-\xi f^2\right\}d\tau=\sum_{i=1}^{n}\lambda_i\alpha_i^2. \tag{23}$$

Z drugiej zaś strony posługując się równaniami (18), (19) i (22), otrzymujemy:

$$\int_{(S)}\varphi f^2 ds=\sum_{i=1}^{n}\alpha_i^2. \tag{24}$$

Z równań (23) i (24) wynika, że przy dowolnych wartościach rzeczywistych na liczby α_i, mamy nierówności

$$\frac{\int_{(D)}\left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2-\xi f^2\right\}d\tau}{\int_{(S)}\varphi f^2 ds}\leq|\lambda_n|$$

Ponieważ zaś z nierówności (3) wynika, że

$$\int_{(S)}\varphi f^2 ds\leq\varphi_2\int_{(S)}f^2 ds$$

przeto otrzymyjemy:

$$\frac{\int_{(D)}\left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2-\xi f^2\right\}d\tau}{\int_{(S)}f^2 ds}\leq\varphi_2|\lambda_n|. \tag{25}$$

Ale z twierdzenia stanowiącego przedmiot rozdziału II wnosimy, że byleby liczba n była większa od pewnej oznaczalnej liczby n_0, zawsze można tak wyznaczyć spółczynniki α_i aby lewa strona nierówności (25) była większa od $M\sqrt[3]{n}$; zatem, skoro tylko $n > n_0$, mamy:

$$|\lambda_n| > \frac{M\sqrt[3]{n}}{\varphi_2}. \tag{26}$$

Kładąc

$$M' = \frac{M}{\varphi_2}$$

otrzymujemy z nierówności (26) nierówność (13), którą właśnie należało udowodnić.

9) Z wszystkiego, cośmy dotąd uzasadnili, można wyprowadzić wniosek następujący: Mając funkcyę φ i parametr rzeczywisty ξ, można zawsze znaleźć nieskończenie wiele takich wartości dodatniej liczby h, aby istniała funkcya u spełniająca równania (5) i (6) i aby zachodziła nierówność (7). Zamierzam teraz, na mocy tego twierdzenia udowodnić, że istnieje funkcya u, która spełnia równania (5) i (6) jakąkolwiek wartość zespoloną miałby parametr h. W tym celu, rozumiejąc przez u funkcyę spełniającą równania (5) i (6) weźmiemy:

$$\begin{cases} h = h_0 + \eta & \text{(27a)} \\ u = \sum_{k=0}^{\infty} u_k \eta^k. & \text{(27)} \end{cases}$$

Z równań (5) i (6) wynika:

$$\Delta u_k + \xi u_k = 0 \quad (k = 0, 1, 2 \ldots) \tag{28}$$

$$\begin{cases} \frac{d u_0}{dN} = h_0 \varphi u_0 + \varphi \psi \\ \frac{d u_k}{dN} = h_0 \varphi u_k + \varphi u_{k-1} \quad (k = 1, 2, \ldots) \end{cases} \tag{29}$$

Zakładając, że liczba h_0 jest stosownie wybrana, będziemy mogli kolejno obliczyć wszystkie funkcye u_k i prócz tego, oznaczając przez Ω_k maximum modułu funkcyi u_k, a przez Ω, jak wyżej, maximum modułu funkcyi ψ, będziemy jeszcze mieli, na podstawie faktu wyrażonego przez nierówność (7), nierówność

$$\Omega_0 < A\varphi_2\,\Omega$$
$$\Omega_k < A\varphi_2\,\Omega_{k-1}.$$

Z nich wynika, że szereg (27) z pewnością będzie zbieżny, gdy zachodzi nierówność:

$$|\eta| < \frac{1}{A\varphi_2} \tag{30}$$

Określając teraz symbol u nie jako funkcyę spełniającą równania (5) i (6), a jako sumę szeregu (27), powinniśmy zbadać, czy funkcya u spełnia równania (5) i (6).

Z równań (29) wnosimy naprzód, że pod warunkiem (30)

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{du_k}{dN}\eta^k \tag{31}$$

jest zbieżny, a następnie, że

$$\frac{du}{dN} = (h_0 + \eta)\varphi u + \varphi\psi,$$

któreto równanie jest równoważne z równaniem (6).

Aby się przekonać, że i równanie (5) będzie spełnione, zważmy, że kładąc

$$\mu = \sqrt{-\xi},$$

będzie

$$u_h(x,y,z) = \frac{1}{4\pi}\int_{(S)} u_h \frac{d}{dN}\frac{e^{-\mu r}}{r}ds - \frac{1}{4\pi}\int_{(S)}\frac{du_h}{dN}\frac{e^{-\mu r}}{r}ds, \tag{32}$$

gdzie r jest odległość punktu x, y, z od elementu powierzchniowego ds. Otóż, z tego wzoru i ze zbieżności szeregów (27) i (31) pod warunkiem (30), wynika, że

$$u = \frac{1}{4\pi}\int_{(S)} u\frac{d}{dN}\frac{e^{-\mu r}}{r}ds - \frac{1}{4\pi}\int_{(S)}\frac{du}{dN}\frac{e^{-\mu r}}{r}ds. \tag{33}$$

Równanie to zaś bezpośrednio pociąga za sobą równanie (5). Doszliśmy do resultatu, który można wysłowić w sposób następujący: w płaszczyźnie parametru zespolonego h istnieje koło, którego promień równa się $\frac{1}{A\varphi_2}$, mające taką własność, że dla wszystkich położeń punktu (h) wewnątrz tego koła funkcya u spełniająca równania (5) i (6) i uważana jako funkcya parametru h, jest w tem kole funkcyą holomorficzną.

Wypada nam teraz zbadać, co staje się z funkcyą u, gdy punkt *(h)* wychodzi poza obręb tego koła,

10) Załóżmy, że zagadnienie polegające na wyznaczeniu funkcyi u spełniającej równania (5) i (6) jest możliwe dla pewnej wartości h_0 parametru h, rozumiejąc teraz przez h_0 liczbę zespoloną. Przyjmijmy, jak w poprzedzającym numerze, za punkt wyjścia wzory (27a) i (27). Wzory te doprowadzą nas do równań (28) i (29). Funkcye u_k, można będzie kolejno wyznaczyć zapomocą tych równań i jak przed chwilą, wypadnie przedewszystkiem zastanowić się nad zbieżnością szeregu (27). W tym celu uwidocznijmy rzeczywiste i urojone części parametru h_0 i funkcyi ψ i u_k, kładąc:

$$\begin{cases} h_0 = c_0 + i\,d_0 \\ u_k = P_k + i\,Q_k \end{cases} \quad \psi = P_{-1} + i\,Q_{-1}\,. \tag{34}$$

Wówczas wyprowadzimy z równań (28) i (29) równania następujące:

$$\begin{cases} \Delta P_k + \xi P_k = 0 \\ \Delta Q_k + \xi Q_k = 0 \end{cases} \quad (k = 0, 1, 2, \ldots) \tag{35}$$

$$\begin{cases} \dfrac{dP_k}{dN} = c_0 \varphi P_k - d_0 \varphi Q_k + \varphi P_{k-1} \\ \dfrac{dQ_k}{dN} = c_0 \varphi Q_k + d_0 \varphi P_k + \varphi Q_{k-1} \end{cases} \quad (k = 0, 1, 2 \ldots) \tag{36}$$

Połóżmy

$$I_{m,n} = \int \varphi \{ P_m P_n + Q_m Q_n \} ds\,. \tag{37}$$

Z równań (35) łatwo wyprowadzimy na podstawie twierdzenia Greena:

$$\int_{(S)} \left(Q_{m-1} \frac{dP_{m-1}}{dN} - P_{m-1} \frac{dQ_{m-1}}{dN} \right) ds = 0$$

$$\int_{(S)} \left(P_{m-1} \frac{dP_m}{dN} - P_m \frac{dP_{m-1}}{dN} \right) ds = 0$$

$$\int_{(S)} \left(Q_{m-1} \frac{dQ_{m-1}}{dN} - Q_m \frac{dQ_{m-1}}{dN} \right) ds = 0,$$

skąd, posługując się równaniami (36), otrzymujemy:

$$d_0 I_{m-1,\,m-1} = \int_{(S)} \varphi (P_{m-2} Q_{m-1} - Q_{m-2} P_{m-1})\, ds \tag{38}$$

$$\int_{(S)} \varphi P^2_{m-1}\, ds = d_0 \int_{(S)} \varphi (P_{m-1} Q_m - Q_{m-1} P_m)\, ds + \int_{(S)} \varphi P_m P_{m-2}\, ds$$

$$\int_{(S)} \varphi Q^2_{m-1}\, ds = d_0 \int_{(S)} \varphi (P_{m-1} Q_m - Q_{m-1} P_m)\, ds + \int_{(S)} \varphi Q_m Q_{m-2}\, ds$$

Dodawszy do siebie stronami dwa ostatnie równania, znajdziemy:

$$I_{m-1,\,m-1} =$$

$$(39) \quad = \int_{(S)} \varphi \{ P_m (P_{m-2} - 2 d_0 Q_{m-1}) + Q_m (Q_{m-2} + 2 d_0 P_{m-1}) \}\, ds .$$

Zwróćmy się obecnie do nierówności (14) rozdziału II i połóżmy naprzód:

$$n = 2, \quad \varphi_1 = P_m \sqrt{\varphi}, \quad \varphi_2 = Q_m \sqrt{\varphi}$$
$$\varphi'_1 = (P_{m-2} - 2 d_0 Q_{m-1}) \sqrt{\varphi}$$
$$\varphi'_2 = (Q_{m-2} + 2 d_0 P_{m-1}) \sqrt{\varphi}$$

Wówczas z równania (39) otrzymamy:

$$I^2_{m-1,\,m-1} < I_{m,\,m} \left\{ I_{m-2,\,m-2} - 4 d_0 \int_{(S)} \varphi (P_{m-2} Q_{m-1} - Q_{m-2} P_{m-1})\, ds + \right.$$
$$\left. + 4 d_0^2 I_{m-1,\,m-1} \right\},$$

skąd, na podstawie równania (38):

$$(40) \qquad I^2_{m-1,\,m-1} < I_{m,\,m} I_{m-2,\,m-2} .$$

Po drugie, biorąc znowu $n = 2$, połóżmy:

$$\varphi_1 = P_{m-2} \sqrt{\varphi}, \quad \varphi_2 = Q_{m-2} \sqrt{\varphi}$$
$$\varphi'_1 = Q_{m-1} \sqrt{\varphi}, \quad \varphi'_2 = - P_{m-1} \sqrt{\varphi},$$

to otrzymamy z równania (38):

$$(41) \qquad d_0^2 I_{m-1,\,m-1} < I_{m-2,\,m-2} .$$

Z nierówności (40) i (41) wynika twierdzenie następujące: nieskończony ciąg

$$(42) \qquad \frac{I_{-1,\,-1}}{I_{0,\,0}}, \quad \frac{I_{0,\,0}}{I_{1,\,1}}, \quad \frac{I_{1,\,1}}{I_{2,\,2}}, \ldots$$

jest malejący i zbieżny, a prócz tego granica l^2 równa się co najmniej d_0^2.

Oznaczmy przez l' promień zbieżności szeregu (27). Udowodnimy, że

$$(43) \qquad l' = l .$$

W tym celu udowodnimy kolejno nierówności następujące:

$$l \geqslant l' \tag{44}$$

$$l \leqq l' \tag{45}$$

11) Przedewszystkiem wypada zwrócić uwagę na to, że, ponieważ spółczynniki szeregu (27) są funkcyami zmiennych x, y, z, przeto może być, iż zależnie od wartości tych zmiennych promień zbieżności szeregu (27) może przybierać różne wartości. Trzeba więc dokładnie powiedzieć, co mamy rozumieć pod promieniem zbieżności uważanego szeregu. Otóż, mówiąc że l' jest promieniem zbieżności uważanego szeregu, chcemy wyrazić, że pod warunkiem

$$|\eta| < l'$$

uważany szereg jest jednostajnie zbieżny w całym obszarze *(D)*. W takim zaś razie, oznaczając przez l'' jakąkolwiek liczbę dodatnią spełniającą nierówność

$$l'' < l', \tag{46}$$

będzie:

$$|u_n| < \frac{c_n}{l''^n},$$

gdzie c_n jest liczba niezależna od x, y, z, zmierzająca do zera, gdy n rośnie do nieskończoności. Z tego wynika, że

$$\lim \left\{ l''^n I_{n,n} \right\}_{n=\infty} = 0,$$

ponieważ zaś wyraz $t^n I_{n,n}$ powiększa się nieograniczenie wraz z liczbą n, skoro tylko $t > l$, przeto

$$l'' \leqq l. \tag{47}$$

Widzimy więc, że nierówność (46), przy dowolnie małej wartości różnicy $l'—l''$. pociąga za sobą nierówność (47); z tego zaś wynika, że nierówność (44) koniecznie musi zachodzić, co właśnie było do okazania.

12) Dowód nierówności (45) polega na pewnej innej nierówności, do której wyprowadzenia obecnie przystępujemy.

Oznaczmy przez r odległość ruchomego punktu P' od dowolnie wybranego punktu stałego P położonego na powierzchni *(S)*, przez σ rzeczywistą albo zespoloną ciągłą funkcyą zmiennego punktu P'' położonego na powierzchni *(S)* spełniającą nierówność

$$|\sigma| < \Omega,$$

przez ds element powierzchni (S) sąsiedni do punktu P'' i połóżmy

$$J=\int_{(S)}|\sigma|^2 ds$$

$$\mu=\sqrt{-\xi}\,.$$

Załóżmy teraz, że punkt P' zlewa się z punktem P'' i uważajmy całki następujące:

$$\frac{1}{2\pi}\int_{(S)}\sigma\frac{e^{-\mu r}}{r}ds \quad \text{i} \quad \frac{1}{2\pi}\int_{(S)}\sigma\frac{d}{dN}\frac{e^{-\mu r}}{r}ds\,,$$

przy czem symbol $\frac{d}{dN}$ stosuje się do funkcyi $\frac{e^{-\mu r}}{r}$ uważanej jako funkcyi spółrzędnych punktu P'.

Rachunek zupełnie analogiczny do rachunków podanych przez Poincaré'go w rozdziale V, str. 105. jego rozprawy „Sur la méthode de Neumann et le problème de Diriklet“ [1]), doprowadza nas do nierówności następujących:

$$(48)\qquad \begin{cases} \left|\frac{1}{2\pi}\int_{(S)}\sigma\frac{e^{-\mu r}}{r}ds\right| < A'\rho\Omega + B'\sqrt{J\log\frac{c'}{\rho}} \\ \left|\frac{1}{2\pi}\int_{(S)}\sigma\frac{d}{dN}\frac{e^{-\mu r}}{r}ds\right| < A'\rho\Omega + B'\sqrt{J\log\frac{c'}{\rho}}, \end{cases}$$

gdzie A', B', i c', są liczby oznaczalne i dodatne, zależne jedynie od powierzchni (S) i od parametru ξ i gdzie nareszcie ρ oznacza liczbę dowolną, spełniającą nierówność

$$(49)\qquad 0<\rho<\rho_0\,.$$

a ρ_0 jest liczba stała i dodatna, zależna tylko od powierzchni (S).

Zwróćmy się obecnie do funkcyi u spełniającej równania (5) i (6). Twierdzenie Greena natychmiast doprowadzi nas do wzoru następującego:

$$(50)\qquad u(x,y,z)=\frac{1}{4\pi}\int_{(S)}u\frac{d}{dN}\frac{e}{r}^{\mu}ds \;-\; \frac{1}{4\pi}\int_{(S)}\frac{du}{dN}\frac{e^{-\mu r}}{r}ds\,.$$

Oznaczmy przez (u), granicę, do której zmierza funkcya u gdy punkt (x, y, z) pozostając stale w obszarze (D), ograniczonym przez

[1]) Acta Mathematica, 1896.

powierzchnię *(S)*, zmierza do punktu *P* położonego w powierzchni *(S)* i oznaczmy na chwilę przez *d* odległość punktu *(x, y, z)* od punktu *P*. Będzie, jak wiadomo,

$$\lim \left\{ \frac{1}{4\pi} \int_{(S)} u \frac{d}{dN} \frac{e^{-\mu r}}{r} ds \right\}_{d=0} = \frac{1}{2}(u)_i + \frac{1}{4\pi} \int_{(S)} u \frac{d}{dN} \frac{e^{-\mu r'}}{r'} ds$$

gdzie r' oznacza odległość punktu P od elementu ds. Przeto z równania (50) wyniknie:

$$(u)_i = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} u \frac{d}{dN} \frac{e^{\mu r'}}{r'} ds - \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} \frac{du}{dN} \frac{e^{-\mu r'}}{r'} ds . \tag{51}$$

Oznaczmy przez δ i δ' maximum $|(u)_i|$ i maximum $\left|\frac{du}{dN}\right|$; prócz tego położmy

$$J = \int_{(S)} |u|^2 ds, \quad J' = \int_{(S)} \left|\frac{du}{dN}\right|^2 ds. \tag{52}$$

Wówczas otrzymamy na zasadzie równania (51) i twierdzeń wyrażonych nierównościami (48):

$$\delta < A'\rho(\delta + \delta') + B'(\sqrt{J} + \sqrt{J'})\sqrt{lg\frac{c'}{\rho}} \tag{53}$$

Kładąc $H = |h|$ i oznaczając, jak w ustępie 6, przez Ω maximum funkcyi $|\psi|$, wyprowadzamy z nierówności (6) na mocy (3) nierówność:

$$\delta' \leq H\varphi_2\delta + \varphi_2\Omega .$$

Nierówność (53) doprowadza nas przeto do nierówności:

$$\delta < A'\rho(1 + H\varphi_2)\delta + A'\rho\varphi_2\Omega + B'(\sqrt{J} + \sqrt{J'})\sqrt{lg\frac{c'}{\rho}}, \tag{54}$$

którą właśnie pragnęliśmy wyprowadzić.

Nierówność (53), a przeto i nierówność (54) są udowodnione tylko w założeniu, że nierówności (49) są spełnione, ale rzecz jasna, że biorąc na A' taką wartość, aby było

$$A'\rho_0 \geq 1. \tag{55}$$

dojdziemy do tego, że nierówność (53), a więc i nierówność (54) będą spełnione pod jedynym warunkiem, że ρ jest liczbą dodatnią. W dalszym ciągu założymy, że nierówność (55) jest spełniona;

wolno więc nam będzie rozporządzać wedle upodobania liczbą dodatnią ρ.

13) Zwróćmy się do oznaczeń wprowadzonych w ustępie 10, nazwijmy δ_k maximum modułu wartości funkcyi u_k na powierzchni *(S)* i niech H_0 będzie moduł parametru h_0. Łatwo wyprowadzimy z twierdzenia wyrażonego przez nierówność (54) biorąc na ρ taką wartość, aby było jednocześnie:

$$A'\rho(1 + H_0\varphi_2) < \frac{1}{2}$$

$$A'\rho\varphi_2 < \frac{1}{4l}$$

i opierając się prócz tego na równaniach (34) i (37), że będzie:

$$\delta < \frac{\delta_{n-1}}{2l} + A\sqrt{I_{n,n}} + B\sqrt{I_{n-1,n-1}}, \tag{56}$$

gdzie A i B są liczby oznaczalne, zależne od φ_2 i H_0, ale niezależne od n. Oznaczmy przez t jakąkolwiek liczbę dodatnią spełniającą nierówność

$$t < l. \tag{57}$$

Z nierówności (56) łatwo wyprowadzimy, że:

$$\sum_{n=0}^{k} \delta_n t_k^n < \frac{1}{2l} \sum_{n=-1}^{k-1} \delta_n t^{n+1} + A \sum_{n=0}^{k} t^n \sqrt{I_{n,n}} + B \sum_{n=-1}^{k-1} t^{n+1} \sqrt{I_{n,n}}$$

skąd, kładąc

$$s_k = \sum_{n=0}^{k} \delta_n t^n; \quad S_k = \sum_{n=0}^{k-1} t^n \sqrt{I_{n,n}}$$

mamy

$$s_k < \frac{1}{2l}\left\{t(s_k - \delta_k t^k) + \delta_{-1}\right\} + A S_k + B\left\{t(S_k - t^k\sqrt{I_{k,k}}) + I_{-1,-1}\right\}$$

a więc à fortiori:

$$s_k\left(1 - \frac{t}{2l}\right) < (A + Bt) S_k + B I_{-1,-1}.$$

Ponieważ pod warunkiem (57) szereg

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} t^n \sqrt{I_{n,n}}$$

jest zbieżny, przeto z poprzedniej nierówności wnosimy, że

$$s_k < 2(A + Bl) S + 2B I_{-1,-1},$$

a więc szereg o wyrazach dodatnich

$$\sum_{n=1}^{\infty} \delta_n t^n \tag{58}$$

jest zbieżny i jego suma s spełnia nierówność

$$s < 2(A + Bl) S + 2 B I_{-1,-1} .$$

Z drugiej zaś strony łatwo wyprowadzić ze wzoru (32) i z równań (29), że istnieją dwie liczby oznaczalne A'' i B'' takie, że w całym obszarze *(D)*

$$|u_k| < A'' \delta_k + B'' \delta_{k-1},$$

stąd zaś i ze zbieżności szeregu (58) wynika, że szereg

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n t^n$$

jest zbieżny w całym obszarze *(D)*, byleby zachodziła nierówność (57). Przeto szereg (27) jest zbieżny pod warunkiem

$$|\eta| < l,$$

stąd zaś wynika, że nierówność (45) istotnie jest spełniona. Ponieważ zaś widzieliśmy, że nierówność (44) jest spełnioną, przeto i równanie (43) jest także spełnione.

Wypada jednak, jeszcze zbadać czy szereg

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n \eta^n$$

przedstawia, pod warunkiem $|\eta| < l$, funkcyę spełniającą równania (5) i (6).

Łatwo przekonamy się rozumując, jak w ustępie 9, że tak jest istotnie. Dochodzimy więc do wniosku następującego: Jeżeli zadanie polegające na wyznaczeniu funkcyi u spełniającej równania (5) i (6) jest możliwe dla pewnej wartości zespolonej h_0 parametru h, to zadanie to jest też możliwe dla wszystkich wartości parametru h, odpowiadających w płaszczyźnie zmiennej zespolonej h wszystkim położeniom punktu *(h)* znajdującym się wewnątrz koła (Σ), którego środek jest punkt (h_0) i którego promień równa się l.

Z tylko co wysłowionego wniosku i z tego, cośmy widzieli w ustępie 9., wynika, przypominając nierówność:

$$l \geqslant d_0,$$

twierdzenie następujące:

Funkcya u spełniająca równania (5) i (6) uważana jako funkcya parametru zespolonego h jest funkcya analityczna, istniejąca w całej płaszczyźnie parametru h i mogąca mieć punkty osobliwe jedynie tylko na osi liczb rzeczywistych i w nieskończoności.

Udowodnimy, że funkcya u jest jednowartościowa dla wszystkich wartości nierzeczywistych parametru h.

Istotnie, jeżeliby dla jakiejś wartości

$$h = c + id$$

parametru h było inaczej, to możnaby było wyznaczyć w taki sposób funkcyę

$$v = P + iQ,$$

gdzie P i Q są funkcye rzeczywiste nierównające się tożsamościowo zeru, aby było:

$$\frac{dP}{dN} = (cP - dQ)\varphi$$

$$\frac{dQ}{dN} = (cQ + dP)\varphi$$

$$\Delta P + \xi P = 0\,;\ \Delta Q + \xi Q = 0,$$

skąd:

$$d\int_{(S)} \varphi(P^2 + Q^2)\,ds = 0;$$

z tego zaś wynika, że P i Q mają wartość zera na powierzchni (S). Ponieważ zaś w takim razie mamy:

$$\frac{dP}{dN} = \frac{dQ}{dN} = 0,$$

przeto w żadnym punkcie należącym do obszaru (D) funkcye P i Q nie mogłyby różnić się od zera, skąd wynika, że nasze założenie nie może się urzeczywistnić.

14) Przystępujemy obecnie do badania osobliwości funkcyi u uważanej za funkcyę parametru zespolonego h. Udowodnimy, że funkcya u jest funkcyą mezomorficzną parametru h, mającą wyłącznie bieguny pojedyncze, położone na osi liczb rzeczywistych. Prócz tego udowodnimy, że jeżeli przez v oznaczymy pozostałość odpowiadającą biegunowi c_0, to funkcya v spełniać będzie równania:

$$\Delta v + \xi v = 0$$

$$\frac{dv}{dN} = c_0 \varphi v .$$

Twierdzenie to może być udowodnione, albo metodą analogiczną do metody użytej przez Poincaré'go w jego sławnej rozprawie „Sur les équations de la Physique" pomieszczonej w „Rendiconti del Circolo matematico di Palermo" w roku 1894, albo też, trochę prościej, metodą zbliżoną do metody użytej przeze mnie do badania równania:

$$\Delta u + \xi u + f = 0 \text{ [1]}.$$

Zwróćmy się do oznaczeń wprowadzonych w ustępie 10 i załóżmy, że w płaszczyźnie zmiennej zespolonej, punkt c_0, położony na osi odciętych, jest punktem osobliwym funkcyi u. Wówczas granica l^2 ciągu (42) będzie oczywiście równać się d_0^2, czyli

$$\lim \left\{ \frac{I_{k,1}}{I_{k-1,k+1}} - d_0^2 \right\}_{k=\infty} = 0 . \tag{59}$$

Połóżmy

$$\begin{cases} u'_{-1} = \psi + i d_0 u_0 \text{ [2]} \\ u'_k = u_k + i d_0 u_{k-1} \end{cases} \tag{60}$$

Kładąc prócz tego

$$\begin{cases} P'_k = P_k - d_0 Q_{k+1} \\ Q'_k = Q_k + d_0 P_{k+1} \end{cases} \tag{61}$$

będziemy mieli, uwidoczniając część rzeczywistą i urojoną funkcyi u'_k

$$u'_k = P'_k + i Q'_k \tag{62}$$

Oczywista jest rzecz, iż będzie:

$$\Delta u'_k + \xi u'_k = 0 \quad (k = 0, 1, 2 \ldots) \tag{63}$$

$$\frac{du_k}{dN} = h_0 \varphi u'_k + \xi u'_{k-1} \quad (k = 0, 1, 2 \ldots) \tag{64}$$

Przeto, kładąc

$$I_{m,n} = \int_S \varphi (P'_m P'_n + Q'_m Q'_n) ds. \tag{65}$$

---

[1]) O równaniu o cząstkowych pochodnych $\Delta u + \xi u + f = 0$ i o funkcyach homonicznych. Prace matematyczno-fizyczne 1900.

[2]) Funkcya u'_{-1} jest oczywiście określona tylko na samej powierzchni (S).

znajdziemy, rozumując jak w ustępie 10, że ciąg

$$\frac{I'_{-1,-1}}{I'_{0,0}}, \quad \frac{I'_{0,0}}{I'_{1,1}}, \quad \frac{I'_{1,1}}{I'_{2,2}}, \quad \cdots \tag{66}$$

jest malejący i zbieżny i że granica tego ciągu conajmniej równa się d_0^2.

Ze wzorów (61) łatwo wyprowadzimy

$$I'_{k,k} = I_{k,k} - 2d_0 \int_{(S)} (P_k Q_{k+1} - Q_k P_{k+1})\, ds + d_0^2 I_{k+1,k+1}$$

skąd, posługując się twierdzeniem wyrażonem przez równanie (38) otrzymamy:

$$I'_{k,k} = I'_{k,k} - d_0^2 I_{k+1,k+1}. \tag{67}$$

Przeto na zasadzie równania (59) będzie:

$$\lim \left\{ \frac{I'_{k,k}}{I_{k+1,k+1}} \right\}_{k=\infty} = 0. \tag{68}$$

Oznaczmy przez p liczbę całkowitą i dodatnią, którą bliżej określimy w dalszym ciągu, a przez $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_p$, p spółczynników rzeczywistych nieokreślonych i połóżmy:

$$\left| \begin{aligned} F &= \sum_{j=1}^{p} \alpha_j \frac{u_{k_j}}{\sqrt{I_{k_j,k_j}}} \\ F' &= \sum_{j=1}^{p} \alpha_j \frac{u'_{k_j-1}}{\sqrt{I_{k,k}}} \\ F &= F_1 + iF_2 \\ F &= F'_1 + iF'_2 \end{aligned} \right. , \tag{69}$$

gdzie F_1, F_2, F'_1 i F'_2 mają oznaczać funkcye rzeczywiste. Z równań (34), (35) i (36) wynika, że będziemy mieli:

$$\begin{aligned} \Delta F_1 + \xi F_1 &= 0 \\ \Delta F_2 + \xi F_2 &= 0 \\ \frac{dF_1}{dN} &= c_0 \varphi F_1 + \varphi F'_1 \\ \frac{dF_2}{dN} &= c_0 \varphi F_2 + \varphi F'_2 , \end{aligned}$$

skąd, na podstawie twierdzenia Greena:

$$\begin{cases} \int\limits_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial F_1}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial z}\right)^2 - \xi F_1'^2 \right\} d\tau + c_0 \int\limits_{(S)} \varphi F_1'^2 ds = \\ \qquad = -\int\limits_{(S)} \varphi F_1 F'_1 ds \\ \int\limits_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial F_2}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial z}\right)^2 - \xi F_2'^2 \right\} d\tau + c_0 \int\limits_{(S)} \varphi F_2'^2 ds = \\ \qquad = -\int\limits_{(S)} \varphi F_2 F'_2 ds . \end{cases} \tag{70}$$

Z twierdzenia stanowiącego przedmiot rozdziału II, łatwo wyprowadzić, że można w zależności od $|c_0|$ tak wyznaczyć liczbę p, aby po oznaczeniu tej liczby można było przez stosowny wybór spółczynników $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_p$. jednocześnie uczynić zadość nierównościom:

$$\frac{\int\limits_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial F_1}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial z}\right)^2 - \xi F_1'^2 \right\} d\tau}{\int\limits_{(S)} F_1'^2 ds} > |c_0| + 1$$

$$\frac{\int\limits_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial F_2}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial z}\right)^2 - \xi F_2'^2 \right\} d\tau}{\int\limits_{(S)} F_2'^2 ds} > |c_0| + 1 .$$

Zakładając, że te nierówności są spełnione, wyprowadzamy z równań (70) nierówność:

$$\int\limits_{(S)} \varphi (F_1'^2 + F_2'^2) ds < -\int\limits_{(S)} \varphi (F_1 F'_1 + F_2 F_2)' ds ,$$

skąd, na podstawie nierówności Szwarca:

$$\left\{ \int\limits_{(S)} \varphi (F_1'^2 + F_2'^2) ds \right\}^2 < \int\limits_{(S)} \varphi (F'_1{}^2 + F'_2{}^2) ds \int\limits_{(S)} \varphi (F_1'^2 + F_2'^2) ds$$

czyli

$$\int\limits_{(S)} \varphi (F_1'^2 + F_2'^2) ds < \int\limits_{(S)} \varphi (F'_1{}^2 + F'_2{}^2) ds . \tag{70a}$$

Z równań (69) wyprowadzamy, że

$$(70b)\qquad \int_{(S)} \varphi(F_1'^2 + F_2'^2)\,ds = \sum_{j=1}^{p} \alpha_j^2 + 2 \sum_{j'=2}^{p} \alpha_{j'} \sum_{j=1}^{j'-1} \alpha_j \frac{I_{k_j, k_{j'}}}{\sqrt{I_{k_j, k_j} I_{k_{j'}, k_{j'}}}}$$

$$(71)\qquad \int_{(S)} \varphi\,(F'^2_1 + F'^2_2)\,ds = \sum_{j,j'} \frac{I'_{k_j, k_{j'}}}{\sqrt{I_{k_j, k_j} I_{k_{j'}, k_{j'}}}} \alpha_j \alpha_{j'},$$

a z równań (71) i (68) na mocy nierówności

$$I'^2_{k_j, k_{j'}} < I'_{k_j, k_j} \cdot I'_{k_{j'}, k_{j'}}$$

wniosek następny: mając liczbę dodatnią ε tak małą, jak się podoba, zawsze można wyznaczyć liczbę całkowitą i dodatnią N taką, aby nierówności

$$(72)\qquad k_j \geqslant N (j = 1, 2, \ldots p)$$

pociągały za sobą nierówności:

$$(73)\qquad \int_{(S)} \varphi(F'^2_1 + F'^2_2)\,ds < \varepsilon \sum_{j=1}^{p} \alpha_j^2 .$$

Załóżmy na chwilę, że

$$(74)\qquad \lim \left\{ \frac{I_{m, n}^2}{I_m \cdot I_n} \right\}_{n = \infty} = 0.$$

W takim razie wynikłoby z równania (70b), że można tak wyznaczyć liczby całkowite i dodatnie $k_1, k_2 \ldots k_p$, aby jednocześnie istniały nierówności (72) i nierówność

$$(75)\qquad \varphi(F'^2_1 + F'^2_2)\,ds > \delta \sum_{j=1}^{p} \alpha_j^2$$

gdzie

$$\delta > \varepsilon .$$

Ale wobec tych warunków nie można byłoby tak określić spółczynników $\alpha_1 \ldots \alpha_p$, aby zachodziła nierówność (70a), bo to byłoby w sprzeczności z nierównościami (73) i (75). Ponieważ zaś przekonaliśmy się, że zawsze można tak wyznaczyć spółczynniki $\alpha_1 \ldots \alpha_p$, aby nierówność (69) była spełniona, przeto możemy twierdzić iż równanie (74) zachodzić nie może.

15) Z tego, że ciąg (49) jest malejący i że granica tego ciągu równa się conajmniej d_0^2, wynika, że ciąg

$$(76)\qquad I_{-1, -1},\ I_{0, 0}\ d_0^2,\ I_{1, 1}\ d_0^4,\ \ldots,\ I_{n, n}\ d_0^{2n} \ldots$$

jest malejący. A ponieważ wszystkie wyrazy tego ciągu są dodatnie,

przeto musi on być zbieżny. Powiadam, że gdy równanie (59) ma miejsce, granica ciągu (76) jest liczbą większą od zera.

Aby okazać, że tak jest istotnie, zwróćmy się do ustępu (10) i przypomnijmy sobie, że mamy równania, które można napisać w postaci następującej:

$$\Delta u_{m+j} + \xi u_{m\ j} = o \quad \frac{du_{m+j}}{dN} = h_0 \varphi u_{m+j} + \varphi u_{m+j-1}$$

Z tych równań, kładąc

$$V_{m,\,t}(\zeta) = \sum_{j=0}^{2t-1} u_{m+j}\zeta^j,$$

wyprowadzamy:

$$\Delta V_{m,\,t}(\zeta) + \xi V_{m,\,t}(\zeta) = o$$

$$\frac{dV_{m,\,t}(\zeta)}{dN} = (h_0 + \zeta)\varphi V_{m,\,t}(\zeta) + \varphi(u_{m-1} - \zeta^{2t} u_{m+2t-1}).$$

Połóżmy

$$\zeta = -id_0\,; \quad V_{m,\,t}(-id) = A_{m,\,t} + iB_{m,\,t},$$

oznaczając przez $A_{m,\,t}$ i $B_{m,\,t}$ funkcye rzeczywiste; łatwo znajdziemy:

$$\Delta A_{m,\,t} + \xi A_{m\ t} = o; \quad \Delta B_{m,\,t} + \xi B_{m,\,t} = o \tag{77}$$

$$\begin{cases} \dfrac{dA_{m,\,t}}{dN} = C_0 \varphi A_{m,\,t} + \varphi(P_{m-1} - (-d_0^2)^t P_{m+2t-1}) \\ \dfrac{dB_{m,\,t}}{dN} = C_0 \varphi B_{m,\,t} + \phi(Q_{m-1} - (-d_0^2)^t Q_{m+2t-1}) \end{cases} \tag{78}$$

Z równań (77) i równań

$$\Delta P_k + \xi P_k = o \quad \Delta Q_k + \xi Q_k = o$$

na mocy twierdzenia Greena wynika:

$$\int_{(S)} \left(P_k \frac{dA_{m,\,t}}{dN} - A_{m,\,t} \frac{dP_k}{dN} \right) ds = o,$$

$$\int_{(S)} \left(Q_k \frac{dB_{m,\,t}}{dN} - B_{m,\,t} \frac{dQ_k}{dN} \right) ds = o,$$

skąd wobec równań (78) i równań

$$\frac{dP_k}{dN} = c_0 \varphi P_k - d_0 \varphi Q_k + \varphi P_{k-1},$$

$$\frac{dQ_k}{dN} = c_0 \varphi Q_k + d_0 \varphi P_k + \varphi Q_{k-1},$$

$$(70b)\qquad \int_{(S)} \varphi(F_1'^2 + F_2'^2)\,ds = \sum_{j=1}^{p} \alpha_j^2 + 2 \sum_{j'=2}^{p} \alpha_{j'} \sum_{j=1}^{j'-1} \alpha_j \frac{I_{k_j, k_{j'}}}{\sqrt{I_{k_j, k_j} I_{k_{j'}, k_{j'}}}}$$

$$(71)\qquad \int_{(S)} \varphi\,(F'^2_1 + F'^2_2)\,ds = \sum_{j,j'} \frac{I'_{k_j, k_{j'}}}{\sqrt{I_{k_j, k_j} I_{k_{j'}, k_{j'}}}} \alpha_j \alpha_{j'},$$

a z równań (71) i (68) na mocy nierówności

$$I'^2_{k_j, k_{j'}} < I'_{k_j, k_j} \cdot I'_{k_{j'}, k_{j'}}$$

wniosek następny: mając liczbę dodatnią ε tak małą, jak się podoba, zawsze można wyznaczyć liczbę całkowitą i dodatnią N taką, aby nierówności

$$(72)\qquad k_j \geqslant N (j = 1, 2, \ldots p)$$

pociągały za sobą nierówności:

$$(73)\qquad \int_{(S)} \varphi(F'^2_1 + F'^2_2)\,ds < \varepsilon \sum_{j=1}^{p} \alpha_j^2 .$$

Załóżmy na chwilę, że

$$(74)\qquad \lim \left\{ \frac{I^2_{m,n}}{I_{m,m} I_{n,n}} \right\}_{n=\infty} = 0.$$

W takim razie wynikłoby z równania (70b), że można tak wyznaczyć liczby całkowite i dodatnie $k_1, k_2 \ldots k_p$, aby jednocześnie istniały nierówności (72) i nierówność

$$(75)\qquad \varphi(F'^2_1 + F'^2_2)\,ds > \delta \sum_{j=1}^{p} \alpha_j^2$$

gdzie

$$\delta > \varepsilon .$$

Ale wobec tych warunków nie można byłoby tak określić spółczynników $\alpha_1 \ldots \alpha_p$, aby zachodziła nierówność (70a), bo to byłoby w sprzeczności z nierównościami (73) i (75). Ponieważ zaś przekonaliśmy się, że zawsze można tak wyznaczyć spółczynniki $\alpha_1 \ldots \alpha_p$, aby nierówność (69) była spełniona, przeto możemy twierdzić iż równanie (74) zachodzić nie może.

15) Z tego, że ciąg (49) jest malejący i że granica tego ciągu równa się conajmniej d_0^2, wynika, że ciąg

$$(76)\qquad I_{-1,-1},\ I_{0,0}\ d_0^2,\ I_{1,1}\ d_0^4,\ \ldots,\ I_{n,n}\ d_0^{2n} \ldots$$

jest malejący. A ponieważ wszystkie wyrazy tego ciągu są dodatnie,

przeto musi on być zbieżny. Powiadam, że gdy równanie (59) ma miejsce, granica ciągu (76) jest liczbą większą od zera.

Aby okazać, że tak jest istotnie, zwróćmy się do ustępu (10) i przypomnijmy sobie, że mamy równania, które można napisać w postaci następującej:

$$\Delta u_{m+j} + \xi u_{m+j} = o \quad \frac{du_{m+j}}{dN} = h_0 \varphi u_{m+j} + \varphi u_{m+j-1}$$

Z tych równań, kładąc

$$V_{m,t}(\zeta) = \sum_{j=0}^{2t-1} u_{m+j} \zeta^j,$$

wyprowadzamy:

$$\Delta V_{m,t}(\zeta) + \xi V_{m,t}(\zeta) = o$$

$$\frac{dV_{m,t}(\zeta)}{dN} = (h_0 + \zeta)\varphi V_{m,t}(\zeta) + \varphi(u_{m-1} - \zeta^{2t} u_{m+2t-1}).$$

Połóżmy

$$\zeta = -id_0\,; \quad V_{m,t}(-id) = A_{m,t} + iB_{m,t},$$

oznaczając przez $A_{m,t}$ i $B_{m,t}$ funkcye rzeczywiste; łatwo znajdziemy:

$$\Delta A_{m,t} + \xi A_{m,t} = o; \quad \Delta B_{m,t} + \xi B_{m,t} = o \tag{77}$$

$$\begin{cases} \dfrac{dA_{m,t}}{dN} = C_0 \varphi A_{m,t} + \varphi(P_{m-1} - (-d_0^2)^t P_{m+2t-1}) \\ \dfrac{dB_{m,t}}{dN} = C_0 \varphi B_{m,t} + \varphi(Q_{m-1} - (-d_0^2)^t Q_{m+2t-1}) \end{cases} \tag{78}$$

Z równań (77) i równań

$$\Delta P_k + \xi P_k = o \quad \Delta Q_k + \xi Q_k = o$$

na mocy twierdzenia Greena wynika:

$$\int_{(S)} \left(P_k \frac{dA_{m,t}}{dN} - A_{m,t} \frac{dP_k}{dN} \right) ds = o,$$

$$\int_{(S)} \left(Q_k \frac{dB_{m,t}}{dN} - B_{m,t} \frac{dQ_k}{dN} \right) ds = o,$$

skąd wobec równań (78) i równań

$$\frac{dP_k}{dN} = c_0 \varphi P_k - d_0 \varphi Q_k + \varphi P_{k-1},$$

$$\frac{dQ_k}{dN} = c_0 \varphi Q_k + d_0 \varphi P_k + \varphi Q_{k-1},$$

wyprowadzamy, że

$$\int_{(S)} \varphi P_{m-t} P_k ds - (-d_0^2)^t \int_{(S)} \varphi P_{m+2t-t} P_k ds = \int_{(S)} \varphi A_{m,t}(P_{k-t} - d_0 Q_k) ds$$

$$\int_{(S)} \varphi Q_{m-t} Q_k ds - (-d_0^2)^t \int_{(S)} \varphi Q_{m+2t-t} Q_k ds = \int_{(S)} \varphi B_{m,t}(Q_{k-t} + d_0 P_k) ds$$

Dodając te równania stronami i zastępując m przez $m+1$, otrzymujemy:

$$I_{m,k} - (-d_0^2)^t I_{m+2t,k} = \int_{(S)} \varphi [A_{m+1,t}(P_{k-t} - d_0 Q_k) + B_{m+1,t}(Q_{k-t} + d_0 P_k)] ds.$$

Stąd, na podstawie już wielokrotnie używanego twierdzenia Schwarza,

$$(79) \qquad \{I_{m,k} - (-d_0^2)^t I_{m+2t,k}\}^2 < M_{m,t} I'_{k-t,k-t},$$

gdzie

$$M_{m,t} = \int_{(S)} \varphi (A_{m+1,t}^2 + B_{m+1,t}^2) ds.$$

Z nierówności (79), korzystając z

$$I^2_{m+2t,k} < I_{m+2t,m+2t} I_{k,k},$$

wyprowadzamy nierówność:

$$|I_{m,k}| < d_0^{2t} \sqrt{I_{k,k} I_{m+2t,m+2t}} + \sqrt{M_{m,t} I'_{k-t,k-t}},$$

skąd

$$I_{m,k}^2 < 2 d_0^{4t} I_{k,k} I_{m+2t,m+2t} + 2 M_{m,t} I'_{k-t,k-t},$$

albo inaczej:

$$(80) \qquad \frac{I_{m,k}^2}{I_{k,k} I_{m,m}} < 2 d_0^{4t} \frac{I_{m+2t,m+2t}}{I_{m,m}} + 2 \frac{M_{m,t}}{I_{m,m}} \frac{I'_{k-t,k-t}}{I_{k,k}}$$

Załóżmy na chwilę, że granica ciągu (76) nie jest zerem. Wówczas można będzie wybrać t dość wielkie, aby było

$$2 d_0^{4t} \frac{I_{m+2t,m+2t}}{I_{m,m}} < \frac{\varepsilon}{2}.$$

gdzie ε jest liczba dodatnia, tak mała, jak się podoba. Oznaczywszy w taki sposób t, wyprowadzamy z równania (68), że wystarczy dać liczbie k dostatecznie wielką wartość, aby było:

$$2 \frac{M_{m,t}}{I_{m,m}} \frac{I'_{k-t,k-t}}{I_{k,k}} < \frac{\varepsilon}{2},$$

ale w takim razie będzie

$$\frac{I^2_{m,k}}{I_{m,m} I_{k,k}} < \varepsilon$$

Z tego wynika ostatecznie rezultat następujący: jeżeli granica ciągu (76) jest zerem, to musi zachodzić równanie (74); ponieważ zaś wiemy, że to równanie nie może być spełnione, gdy zachodzi równanie (59), lub, co na jedno wychodzi, równanie (68), przeto dochodzimy do twierdzenia następującego: równanie (59) pociąga za sobą nierówność:

$$lim \{ I_{k,k} d_0^{2k} \}_{k=\infty} > o \tag{81}$$

16) Jesteśmy obecnie przygotowani do udowodnienia twierdzenia wysłowionego na początku ustępu (14).

Oznaczmy przez l' liczbę dodatnią, której kwadrat równa się granicy ciągu (66) Łatwo dostrzedz, że równanie (59) pociąga za sobą nierówność:

$$l'^2 > d_0^2. \tag{82}$$

Istotnie, jeżeliby ta nierówność nie była spełniona, to musiałoby być

$$l'^2 = d_0^2$$

w takim zaś razie, rozumując jak w ustępie poprzedzającym, przekonalibyśmy się, że

$$\lim \{ I'_{k,k} d_0^{2k} \}_{k=\infty} > o,$$

ta zaś nierówność znajduje się w oczywistej sprzeczności z równaniem (68) i z nierównością (81). Przeto z pewnością nierówność (82) jest spełnioną.

Zauważmy teraz, że ciąg (66) w takim samym znajduje się stosunku do szeregu

$$\sum_{k=o}^{\infty} u'_k \zeta^k,$$

w jakim się znajduje stosunku ciąg (42) do szeregu

$$u = \sum_{k=o}^{\infty} u_k \zeta^k, \tag{83}$$

przeto kładąc

$$u' = \sum_{k=1}^{\infty} u'_k \zeta^k, \tag{84}$$

będziemy mieli pod warunkiem

$$|\zeta| < l', \tag{85}$$

w całej rozciągłości obszaru *(D)*:

$$\Delta u' + \xi u' = o, \tag{86}$$

a na granicy tego obszaru:

$$\frac{du'}{dN} = (h_0 + \zeta)\varphi u' + \varphi u'^{-1}. \tag{87}$$

Przypominając sobie, że mamy

$$u'_k = u_k + i d_0 u_{k-1},$$

znajdziemy, że

$$\zeta u' = \zeta u + i d_0 (u - u_0),$$

skąd:

$$u = \frac{\zeta u' + i d_0 u_0}{\zeta + i d_0}$$

Ponieważ zaś funkcya u' jest holomorficzna dla wszystkich wartości ξ spełniających nierówność (85) i ponieważ zachodzi nierówność (82), przeto powyższe równanie wyraża, że funkcya u ma biegun pojedynczy w punkcie $\zeta = -i d_0$ i że pozostałość v tego bieguna określona jest wzorem:

$$v = \{\zeta u'\}_{\zeta = -id} + i d_0 u_0 \tag{88}$$

czyli

$$v = -i d_0 \sum_{k=0}^{\infty} u_k (-i d_0)^k + i d_0 u_0. \tag{89}$$

Wystawiając to twierdzenie, założyliśmy milcząco, że funkcya v określona wzorem (89) nie jest tożsamościowo równa zeru. Aby okazać, że to założenie jest słuszne, zauważmy, że z równań

$$u'_k = u_k + i d_0 u_{k-1},$$

wynika

$$-i d_0 \sum_{k=0}^{n-1} u'_k (-i d_0)^k + i d_0 u_0 = u_n (-i d_0)^{n+1}$$

i że wobec tego, uwzględniając wzór (89), mamy:

$$v = -\lim \{u_n (-i d_0)^{n+1}\}_{n=\infty}.$$

Z tego zaś wzoru wnosimy, że jeżeliby funkcya v tożsamościowo równała się zeru, to nierówność (81) nie mogłaby istnieć.

Zostają jeszcze do wyprowadzenia równania, którym czyni zadość funkcya v. W tym celu położmy na chwilę

$$w(\zeta) = \zeta u' + i d_0 u_0$$

i przypomnijmy sobie, że mamy:

$$\Delta u_0 + \xi u_0 = o$$

$$\frac{du_0}{dN} = h_0 \varphi u_0 + \varphi \psi$$

$$h_0 = c_0 + i d_0$$

$$u'_{-i} = \psi + i d_0 u_0$$

z tych równań i z równań (86) i (87) łatwo wyprowadzimy równania:

$$\Delta w(\zeta) + \xi w(\zeta) = o$$

$$\frac{d w(\zeta)}{d N} = (h_0 + \zeta) \varphi w(\zeta) + \varphi \psi (i d_0 + \zeta).$$

Kładąc w tych równaniach $\zeta = -i d_0$ i uwzględniając, że mamy

$$v = w(-i d_0),$$

znajdziemy

$$\Delta v + \xi v = o$$

$$\frac{dv}{dN} = c_0 \varphi v,$$

przeto twierdzenie, o które nam chodziło, jest udowodnione i jest też udowodnione istnienie funkcyi zasadniczych.

17) Ostateczny wynik niniejszej pracy można przedstawić w kształcie twierdzenia więcej zakończonego niż to, któreśmy tylko co wysłowili.

Aby dojść do tego twierdzenia przekonajmy się, że liczba liniowo-niezależnych funkcyi zasadniczych o liczbach charakterystycznych dodatnich jest dla danych wartości parametru ξ i funkcyi φ i dla danej powierzchni (S) zawsze skończona. Istotnie oznaczmy przez

$$v_1, v_2, \ldots v_p$$

p funkcyi zasadniczych liniowo niezależnych i niech

$$o < \lambda_1 < \lambda_2 \leq \lambda_3 \ldots \leq \lambda_p$$

będą odpowiedne liczby charakterystyczne. Przypominając sobie pewne części ustępu 8. zobaczymy, iż bez szkody dla ogólności możemy założyć, że jest

$$\int_{(S)} \varphi v_i^2 ds = 1 \quad (i = 1, 2, \ldots p)$$

$$\int_{(S)} \varphi v_i v_k ds = 0 \quad (i \neq k)$$

Położmy $\Phi = \sum_{i=1}^{p} \alpha_i v_i$, oznaczając przez $\alpha_1 \ldots \alpha_p$ spółczynniki niezależne od spółrzędnych. Będziemy mieli:

$$\Delta\Phi + \xi\Phi = 0$$

$$\frac{d\Phi}{dN} = \Sigma \alpha_i \varphi \lambda_i .$$

Z powyższych równań i z równania:

$$\int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau = -\int_{(D)} \Phi \Delta\Phi \, d\tau - \int_{(S)} \Phi \frac{d\Phi}{dN} ds$$

wynika, że będzie:

$$\int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)^2 - \xi\Phi^2 \right\} d\tau = -\sum_{i=1}^{p} \lambda_i \alpha_i^2 . \tag{90}$$

Prawa strona tego równania jest odjemna dla wszystkich wartości rzeczywistych spółczynników $\alpha_1 \ldots \alpha_p$. Załóżmy z początku, że $\xi < 0$. W takim razie lewa strona równania (90) koniecznie musi być dodatnią; a więc to równanie zachodzić nie będzie mogło; stąd wnosimy, że dla odjemnych wartości parametru ξ nie istnieją funkcye zasadnicze o liczbach charakterystycznych dodatnich. Niech teraz będzie:

$$\xi > 0.$$

Wówczas, jeżeli tylko

$$p > N\xi^{\frac{3}{2}} + 1, \tag{91}$$

gdzie N jest liczba wyłącznie zależąca od powierzchni (S), można będzie na zasadzie twierdzenia Poincarégo tak rozporządzić parametrami rzeczywistymi α_i, aby lewa strona równania (90) była dodatnia.

Ponieważ zaś, jakeśmy już zauważyli, prawa strona uważanego równania dodatnią być nie może. Musi więc być

$$p \leq N\xi^{\frac{3}{2}} + 1. \tag{92}$$

Ta zaś nierówność właśnie wyraża twierdzenie, o które chodziło.

Uwzględniając rezultat otrzymany w ustępie poprzedzającym i pewne uwagi zrobione w ustępie 8., możemy teraz wysłowić twierdzenie następujące:

Do każdego obszaru *(D)* ograniczonego powierzchnią *(S)* spełniającą warunki wymienione we wstępie i do każdej funkcyi rzeczywistej ciągłej i dodatniej φ zmiennego punktu powierzchni *(S)*, należy przy danej wartości parametru rzeczywistego ξ, nieskończony ciąg liczb rzeczywistych:

$$h_1 \geqslant h_2 \geqslant h_3 \ldots \geqslant h_n, \ldots \tag{93}$$

któremu odpowiada nieskończony ciąg funkcyi

$$v_1, v_2, \ldots v_n \ldots \tag{94}$$

spełniających równania

$$\Delta v_k + \xi v_k = o \tag{95}$$

$$\frac{dv_k}{dN} = h_k \varphi v_k \tag{96}$$

$$\int_{(S)} \varphi v_k^2 ds = 1 \tag{97}$$

$$\int_{(S)} \varphi v_i v_k ds = o \quad i \geqslant k; \tag{98}$$

każda funkcya zasadnicza należąca do obszaru *(D)*, do parametru ξ i do funkcyi φ jest funkcyą liniową i jednorodną o spółczynnikach stałych skończonej ilości funkcyi należących do ciągu (94); funkcya u spełniająca równania (5) i (6) uważana jako funkcya parametru h jest funkcyą meromorficzną o biegunach pojedynczych, należących do ciągu (93); pozostałości biegunowe funkcyi u są funkcye zasadnicze, a więc każda z nich jest funkcyą liniową i jednorodną o spółczynnikach stałych skończonej liczby funkcyi należących do ciągu (94). Prócz tego dla dostatecznie wielkich wartości liczby n mamy nierówność:

$$-h_n > M \sqrt[3]{n}, \tag{99}$$

gdzie M jest liczba zależna tylko od funkcyi φ, od parametru ξ i od powierzchni *(S)*. Nareszcie nierówność

$$\xi < o$$

ciągnie za sobą nierówność

$$h_1 < o$$

O całkach rozwiązań równań różniczkowych, z sobą sprzężonych, rzędu 2-go, posiadających trzy punkty osobliwe

(ciąg dalszy)

napisał

S. Kępiński.

Wniesiono na posiedzeniu dnia 4 lutego 1901; ref. czł. Żorawski.

W pracy pod tymsamym tytułem [1]), zamieszczonej w t. XXXVII Rozpraw Akademii, badałem całki rozwiązań równań różniczkowych:

(1) $$A_2 y'' + A_2' y' + A_0 y = 0,$$

gdzie

$$A_2 = (z-e_1)^2 (z-e_2)^2 (z-e_3)^2 = a_0 + a_1 z + \ldots + a_5 z^5 + z^6$$
$$A_0 = c_0 + c_1 z + \ldots + 4 a_5 z^3 + 6 z^4.$$

Całki te podzieliłem na trzy gatunki:

a) całki gatunku pierwszego:

(A) $$j_i = \int y_i \, dz, \qquad i = 1, 2.$$

b) całki gatunku drugiego:

(B) $$Z_i(t) = \int \frac{y_i}{(z-t)^2} [F_A^{II}(z,t) + \tfrac{1}{2}(z-t)^2 F_h^I(z,t)] \, dz,$$

gdzie $F_A^{II}(z,t)$ jest trzecią biegunową funkcyi A_2, zaś $F_h^I(z,t)$ jest pierwszą biegunową funkcyi h:

---

[1]) Pracę tę cytuję przez I.

$$h = A_0 - \frac{1}{6}\frac{d^2 A_2}{dz^2},$$

c) nakoniec całki gatunku trzeciego:

$$Q_{ik} = \iint \frac{y_i v_k}{(z-\zeta)^3} [F_\lambda^2(z,\zeta) + \tfrac{1}{2}(z-\zeta)^2 F_k'(z,\zeta)]\, dz\, d\zeta \qquad (C)$$

i zbadawszy ich zachowanie się w okolicy oddzielnych punktów, wyniki otrzymane zastosowałem do obliczenia związków dwuliniowych między peryodami tych całek.

Badania te chciałbym obecnie w dwu punktach uzupełnić. W ust. 1-ym podaję rozwinięcie całki Q_{ik} także w przypadku, gdy krańce znajdują się w okolicy tegożsamego punktu osobliwego e.

W ust. 2-im podaję wzory redukcyjne, które pozwalają całki rozwiązań równań różniczkowych, należących wraz z równaniem (1) do tegosamego rodzaju (Art) wyrazić przez całki powyższe A), B), C).

1.

W (I) wyprowadziliśmy rozwinięcia całki

$$Q_{ik} = \int_y^x \int_{\eta}^{\xi} \frac{y_i v_k}{(z-\zeta)^3} [F_\lambda^2 + \tfrac{1}{2}(z-\zeta)^2 F_k'] \, dz\, d\zeta$$

w przypadkach, gdy krańce y, x; η, ξ znajdowały się w okolicy punktów a i b, czyniących zadość warunkom:

1) $\quad a \gtrless b,$

Q_{ik} = szereg potęg całkowitych arg. $x-a,\ y-a,\ \xi-b,\ \eta-b.$

2) $\quad a = b \gtrless e$

$\alpha)\quad i \gtrless k \quad Q_{ik} = \dfrac{(-1)^i}{2} \log \dfrac{(x-\xi)(y-\eta)}{(x-\eta)(y-\xi)} +$

$+$ Sz. pot. całk. arg. $(x-a, \ldots \eta - b)$

$\beta)\quad i = k \quad Q_{ik}$ = Sz. pot. całk. arg. $(x-a, \ldots x-\xi, \ldots \eta - b).$

Pozostaje jeszcze do rozważenia przypadek, w którym

3) $\quad a = b = e = 0.$

Stosując podobne postępowanie jak w (I), zauważymy naprzód, że

$$V(z,\zeta)=F^3_{A_2}+\tfrac{1}{2}(z-\zeta)^2 F^1_h = A_2+\tfrac{1}{2}A'_2(\zeta-z)+\tfrac{1}{2}A_0(\zeta-z)^2-\tfrac{1}{2}M(\zeta-z)^3$$
$$(2)\qquad = \mathrm{A}_2+\tfrac{1}{2}\mathrm{A}'_2(z-\zeta)+\tfrac{1}{2}\mathrm{A}_0(\zeta-z)^2-\tfrac{1}{2}\mathrm{M}(z-\zeta)^3$$

gdzie A, M są funkcyami argumentu z, zaś A, M są funkcyami argumentu ζ, a w szczególności

$$M=\frac{1}{12}\frac{d^3A_2}{dz^3}-\frac{dA_0}{dz}.$$

Oznaczając wykładniki należące do punktu osobliwego $e=0$ przez l', l'', gdzie

$$l'+l''=-1 \quad \text{(I, p. 113)},$$

utwórzmy, biorąc np. $i=1$, $k=2$, wyrażenie

$$\Phi = z^{-l'}\zeta^{-l''}Vy_1v_2-\zeta\,\mathrm{A}_2v_1v_2-$$
$$-(z-\zeta)[-l'\,\mathrm{A}_2v_1v_2+\zeta(\mathrm{A}_2v'_1v_2+\tfrac{1}{2}\mathrm{A}'_2v_1v_2)]+$$
$$+\tfrac{1}{2}(z-\zeta)^2[l'l'\zeta^{-1}\mathrm{A}_2v_1v_2+2l'(\mathrm{A}_2v'_1v_2+\tfrac{1}{2}\mathrm{A}'_2v_1v_2)].$$

Mamy:

$$\Phi_{z=\zeta}=0,$$
$$\frac{\partial\Phi}{\partial z}_{z=\zeta}=0,\qquad \frac{\partial\Phi}{\partial\zeta}_{z=\zeta}=0,$$
$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}_{z=\zeta}=0,\qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial z\,\partial\zeta}_{z=\zeta}=0,\qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\zeta^2}_{z=\zeta}=0.$$

Z równań tych wynika, że funkcya Φ jest podzielna przez $(z-\zeta)^3$, a więc

$$\frac{Vy_1v_2}{(z-\zeta)^3}=\frac{\mathrm{A}_2v_1v_2}{(z-\zeta)^3}z^{l'}\zeta^{l''+1}+$$
$$+\frac{-l'\,\mathrm{A}_2v_1v_2z^{l'}\zeta^{l''}+(\mathrm{A}_2v'_1v_2+\frac{1}{2}\mathrm{A}'_2v_1v_2)z^{l'}\zeta^{l''+1}}{(z-\zeta)^2}-$$
$$-\frac{\frac{1}{2}l'l''\,\mathrm{A}_2v_1v_2z^{l'}\zeta^{l''-1}+l'(\mathrm{A}_2v'_1v_2+\frac{1}{2}\mathrm{A}'_2v_1v_2)z^{l'}\zeta^{l''}}{(z-\zeta)}+z^{l'}\zeta^{l''}\mathfrak{P}(z,\zeta),$$

gdzie $\mathfrak{P}(z,\zeta)$ jest szeregiem potęg całkowitych dodatnych z i ζ.

Z drugiej strony jednak

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial\zeta}\frac{A_2 v_1 v_2 z^{l''+1}\zeta^{l'''}}{z-\zeta} = \frac{A_2 v_1 v_2 z^{l''}\zeta^{l'''+1}}{(z-\zeta)^3} +$$
$$+\frac{-l' A_2 v_1 v_2 z^{l''}\zeta^{l'''} + (A_2 v'_1 v_2 + \frac{1}{2} A'_2 v_1 v_2) z^{l''}\zeta^{l'''+1}}{(z-\zeta)^2} -$$
$$-\frac{\frac{1}{2} l' l'' A_2 v_1 v_2 z^{l''}\zeta^{l'''+1} + l'[A_2 v'_1 v_2 + \frac{1}{2} A'_2 v_1 v_2] z^{l''}\zeta^{l'''}}{(z-\zeta)} -$$
$$-\frac{1}{2}(l' z + l'' \zeta)\frac{z^{l''}\zeta^{l'''}}{(z-\zeta)^2}.$$

Jest więc ostatecznie

$$\frac{V y_1 v_2}{(z-\zeta)^3} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial\zeta}\frac{A_2 v_1 v_2 z^{l''+1}\zeta^{l'''}}{z-\zeta} +$$
$$+\frac{1}{2}\frac{z^{l''}\zeta^{l'''}}{(z-\zeta)^2}(l' z + l''\zeta) + z^{l''}\zeta^{l'''}\mathfrak{P}(z,\zeta).$$

Mnożąc zatem przez $dz\,d\zeta$ i całkując, otrzymamy

$$Q_{12} = -\frac{1}{2}\frac{A_2 r_1 v_2 z^{l''+1}\zeta^{l'''}}{z-\zeta} +$$
$$+\frac{1}{2}\iint z^{l''}\zeta^{l'''}(l' z + l''\zeta)\frac{dz\,d\zeta}{(z-\zeta)^2} + C + z^{l''+1}\zeta^{l'''+1}\mathfrak{P}(z,\zeta).$$

Aby znaleźć całkę

$$\iint z^{l''}\zeta^{l'''}(l' z + l''\zeta)\frac{dz\,d\zeta}{(z-\zeta)^2},$$

podstawmy za:

$$l' = -\frac{p'}{q}, \qquad l'' = -\frac{p''}{q},$$

(gdzie z uwagi na $l' + l'' = -1$ jest $p' + p'' = q$),

zaś $\qquad z = z'^q, \qquad \zeta = \zeta'^q,$

$$dz = q z'^{q-1} dz', \qquad d\zeta = q\zeta'^{q-1} d\zeta';$$

otrzymamy:

$$\iint (l' z + l''\zeta) z^{l''}\zeta^{l'''}\frac{dz\,d\zeta}{(z-\zeta)^2} =$$
$$= -q\iint [p' z'^{2q-p'-1}\zeta'^{p'-1} + p'' z'^{p''-1}\zeta'^{2q-p''-1}]\frac{dz'\,d\zeta'}{(z'^q-\zeta'^q)^2}.$$

Jeżeli przez ε oznaczymy pierwotny pierwiastek stopnia q-go z jedności, to

$$(z'^q - \zeta'^q) = (z' - \zeta')(z' - \varepsilon\zeta')\ldots(z' - \varepsilon^{q-1}\zeta');$$

stąd

$$f(n) = \left[\frac{z'^q - \zeta'^q}{z' - \varepsilon^n \zeta'}\right]^2 = z'^{2q-2} + 2\varepsilon^n z'^{2q-3}\zeta' + \ldots +$$
$$+ p'\varepsilon^{(p'-1)n} z'^{2q-p'-1}\zeta'^{p'-1} + \ldots + q\varepsilon^{(q-1)n} z'^{q-1}\zeta'^{q-1} + \ldots +$$
$$+ (q-p')\varepsilon^{(q+p'-1)n} z'^{q-p'-1}\zeta'^{q+p'-1} + \ldots + \varepsilon^{(2q-2)n}\zeta'^{2q-2},$$

dla $n = 0, 1, 2, \ldots q-1$.

Mnożąc $f(n)$ przez $\varepsilon^{(q-p''+1)n} = \varepsilon^{(p''+1)n}$ i dodając wyrażenia tak otrzymane dla $n = 0, 1, \ldots q-1$, mieć będziemy

$$\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{n(p''+1)} f(n) = z'^{2q-2}\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{(p''+1)n} + 2z'^{2q-3}\zeta'\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{(p''+2)n} + \ldots +$$
$$+ p' z'^{2q-p'-1}\zeta'^{p'-1}\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{(p'+p'')n} + \ldots + p'' z'^{p''-1}\zeta'^{2q-p''-1}\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{(p'+p'')n} +$$
$$+ \ldots + \zeta'^{2q-2}\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{(p''+1)n}.$$

Ponieważ z założenia ε jest pierwiastkiem pierwotnym q tego stopnia z jedności, zatem

$$\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{(p''+r)n} = 0, \quad \text{jeżeli} \quad p'' + r \not\equiv 0 \pmod q.$$

Wszystkie więc spółczynniki Σ z wyjątkiem dwu

$$\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{(p'+p'')n} = \sum_0^{q-1} \varepsilon^{q\cdot n} = q$$

są równe zeru tak, iż:

$$\sum_0^{q-1} {}_n\, \varepsilon^{n(p''+1)}\left[\frac{z'^q - \zeta'^q}{z' - \varepsilon^n\zeta'}\right]^2 = q(p' z'^{2q-p'-1}\zeta'^{p'-1} + p'' z'^{p''-1}\zeta'^{2q-p''-1}),$$

a więc

$$-q[p' z'^{2q-p'-1}\zeta'^{p'-1} + p'' z'^{p''-1}\zeta'^{2q-p''-1}]\frac{1}{(z'^q - \zeta'^q)^2} =$$
$$= -\sum_{n=0}^{q-1} \frac{\varepsilon^{n(p''+1)}}{(z' - \varepsilon^n\zeta')^2}.$$

Ponieważ zaś

$$\iint \frac{dz'\,d\zeta'}{(z'-\varepsilon^n\zeta')^2} = \frac{1}{\varepsilon^n}\log(z'-\varepsilon^n\zeta'),$$

zatem

$$\frac{1}{2}\iint (l'z+l''\zeta)\,z^{l'}\zeta^{l''}\,\frac{dz\,d\zeta}{(z-\zeta)^2} = -\frac{1}{2}\sum_{n}^{q-1}\varepsilon^{nl''}\log(z'-\varepsilon^n\zeta'),$$

czyli, kładąc $z'=\sqrt[q]{z}$, $\zeta'=\sqrt[q]{\zeta}$, mamy

$$Q_{12} = -\frac{1}{2}\frac{A_2 v_1 v_2 z^{l'+1}\zeta^{l''}}{z-\zeta} - \frac{1}{2}\sum_{n}^{q-1}\varepsilon^{nl''}\log\left(\sqrt[q]{z}-\varepsilon^n\sqrt[q]{\zeta}\right) + \\ + C + z^{l'+1}\zeta^{l''+1}\,\Psi(z,\zeta). \qquad (3)$$

Odpowiednio znajdziemy

$$Q_{21} = -\frac{1}{2}\frac{A_2 r_1 r_2 z^{l''+1}\zeta^{l'}}{z-\zeta} + \frac{1}{2}\sum_{n}^{q-1}\varepsilon^{nl'}\log\left(\sqrt[q]{z}-\varepsilon^n\sqrt[q]{\zeta}\right) + \\ + C + z^{l''+1}\zeta^{l''+1}\,\Psi(z,\zeta). \qquad (4)$$

Pozostaje nam jeszcze zastanowić się nad całką:

$$Q_{11} = \iint \frac{V y_1 v_1}{(z-\zeta)^3}\,dz\,d\zeta.$$

Biorąc na uwagę funkcyą:

$$\Phi = V y v z^{-l}\zeta^{-l} - A_2 r^2\zeta^{-2l} - \\ -(z-\zeta)\left|-l A_2 r^2 + \zeta(A_2 r v' + \tfrac{1}{2}A'_2 v^2)\right]\zeta^{-2l-1} + \\ + \tfrac{1}{2}(z-\zeta)^2\left[ll' A_2 r^2\zeta^{-1} + 2l(A_2 v v' + A'_2 v^2)\right]\zeta^{-2l-1} \\ (l' = -l-1),$$

łatwo sprawdzić, że znowu, gdy $z=\zeta$, mamy:

$$\Phi = 0, \quad \frac{\partial\Phi}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial\Phi}{\partial\zeta} = 0, \quad \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial^2\Phi}{\partial z\,\partial\zeta} = 0. \quad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\zeta^2} = 0,$$

skąd wynika:

$$\frac{V y v}{(z-\zeta)^3} = \frac{A_2 v^2 z^{l}\zeta^{-l}}{(z-\zeta)^3} + \frac{-l A_2 r^2 + \zeta(A_2 v v' + \frac{1}{2}A'_2 v^2)}{(z-\zeta)^2}\,z^{l}\zeta^{-l-1} - \\ -\frac{1}{2}\frac{ll' A_2 v^2 + 2l\zeta(A_2 v v' + \frac{1}{2}A'_2 r^2)}{(z-\zeta)^3}\,z^{l}\zeta^{-l-2} + z^{l}\zeta^{l}\,\Psi(z,\zeta)$$

czyli

$$\frac{V\,y\,v}{(z-\zeta)^3} = -\frac{1}{2}\,\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial\zeta}\,\frac{A_2\,v^2\,z^{l-1}\,\zeta^{-l-1}}{z-\zeta} + z^l\,\zeta^l\,\Psi(z,\zeta).$$

Stąd, mnożąc przez $dz\,d\zeta$ i całkując, otrzymamy

$$(5)\qquad Q_{ii} = -\frac{1}{2}\,\frac{A_2\,v_i^2\,z^{l_i+1}\,\zeta^{-l_i-1}}{z-\zeta} + C + z^{l_i-1}\,\zeta^{l_i-1}\,\Psi(z,\zeta).$$

Pisząc $z-e$ zamiast z a $\zeta-e$ zamiast ζ i wprowadzając krańce x, y; ξ, η, otrzymamy ostatecznie w okolicy punktu e:

$$Q_{ik} = \frac{(-1)^i}{2}\sum_0^{q-1}{}^{n}\,\varepsilon^{pn}\,\log\frac{\left(\sqrt[q]{x-e}-\varepsilon^n\sqrt[q]{\xi-e}\right)\left(\sqrt[q]{y-e}-\varepsilon^n\sqrt[q]{\eta-e}\right)}{\left(\sqrt[q]{x-e}-\varepsilon^n\sqrt[q]{\eta-e}\right)\left(\sqrt[q]{y-e}-\varepsilon^n\sqrt[q]{\xi-e}\right)} +$$

$$+ P\left(\sqrt[q]{x-e},\ \sqrt[q]{y-e},\ \sqrt[q]{\xi-e},\ \sqrt[q]{\eta-e}\right),$$

gdzie P przedstawia szereg potęg całkowitych (także ujemnych) argumentów: $\sqrt[q]{x-e}, \ldots$ zaś

$$Q_{ii} = P\left(\sqrt[q]{x-e},\ \sqrt[q]{y-e},\ \sqrt[q]{\xi-e},\ \sqrt[q]{\eta-e}\right).$$

2.

Przez równania należące wraz z równaniem danem (1) do tego samego „rodzaju“ (Art) rozumieć będziemy, idąc za Poincaré'm i Fuchsem [1]) równania, które z (1) otrzymuje się przez podstawienie:

$$(7)\qquad Y = r_0\,y + r_1\,y',$$

gdzie r_0 i r_1 są funkcyami wymiernemi zmiennej z. Różniczkując (7) dwukrotnie i uwzględniając związek (1) otrzymamy dla funkcyi $Y(z)$ znowu równanie różniczkowe rzędu drugiego, jednorodne, posiadające obok punktów e_1, e_2, e_3 jeszcze punkty np. a_1, a_2... jako punkty osobliwe. Ponieważ $r_0(z)$, $r_1(z)$ są funkcyami wymiernemi, zatem widoczna, iż punkty a mogą być tylko biegunami funkcyi $Y(z)$ tak, iż punktami rozgałęzienia są znowu tylko punkty

[1]) Por. Schlesinger: Handbuch der Theorie der Diffgl. Leipzig 1897, t. II. str. 118 i nast.

e_1, e_2, e_3. Nadto jasnem jest z (7), że podczas obiegu zmiennej z około punktów e_1, e_2, e_3 funkcya $Y(z)$ ulega tymsamym podstawieniom, co funkcya y (oraz y'), a więc także grupa obiegowa (Monodromiegruppe) funkcyi $Y(z)$ jest tażsama co funkcyi $y(z)$.

W badaniach funkcyi Y, ich całek i t. d. zasób funkcyi Y gra podobną rolę do zasobu funkcyi algebraicznych, należących do tej samej powierzchni Riemann'a.

Jednem więc z pierwszych i najważniejszych zadań, które się tu nasuwają jest redukcya całek tych funkcyi:

$$\int Y\,dz.$$

Tw. 1. Pod tym względem zauważymy naprzód, że całkę

$$\int r_1(z)\,y'\,dz$$

(gdzie $r_1(z)$ jest funkcyą wymierną) można zastąpić przez:

$$r_1(z).y - \int \frac{dr_1(z)}{dz}\,y\,dz.$$

Ograniczyć się więc możemy tylko do redukcyi całek kształtu

$$\int R(z)\,y\,dz,$$

gdzie $R(z)$ jest funkcyą wymierną.

Jeżeli funkcyę $R(z)$ rozłożymy na ułamki częściowe, otrzymamy całki kształtu

$$I_p = \int z^p\,y\,dz, \qquad J_p = \int \frac{y}{(z-a)^p}\,dz, \quad (p \text{ całkowite dodatne})$$

$$I_0 = j.$$

Aby wyprowadzić wzory redukcyjne tych całek: I_p, J_p, weźmy pochodną względem z wyrażenia: $A_2\,y'\,(z-a)^p$:

$$[A_2\,y'\,(z-a)^p]' = (A_2\,y'' + A'_2\,y')\,(z-a)^p + p\,A_2\,y'\,(z-a)^{p-1}.$$

Lecz według równania (1)

$$(A_2\,y'' + A'_2\,y') = -A_0\,y,$$

a więc

$$A_2\,y'\,(z-a)^p = -\int A_0\,(z-a)^p\,y\,dz + p\int A_2\,(z-a)^{p-1}\,y'\,dz.$$

Całkując częściowo, otrzymamy ostatecznie wzór:

$$\text{(A)}\qquad \begin{aligned}&\int [A_0 (z-a)^2 + p A'_2 (z-a) + p(p-1) A_2] (z-a)^{p-2} y\, dz = \\ &\qquad A_2 (z-a)^{p-1} [p y - (z-a) y'].\end{aligned}$$

Kładąc w tym wzorze $a=0$, $p=0, 1, 2, \ldots$, mieć będziemy:

dla $p=0$ $\quad \int A_0 y\, dz = - A_2 y'$

dla $p=1$ $\quad \int (A_0 z + A'_2) y\, dz = A_2 (y - z y')$

. . . . . .

czyli podstawiając:

$$A_0 = c_0 + c_1 z + \ldots + c_4 z^4, \quad A_2 = a_0 + a_1 z + \ldots + a_6 z^6,$$

otrzymamy szereg równań:

$$\text{(B)}\qquad \begin{aligned}&c_0 j + c_1 I_1 + c_2 I_2 + c_3 I_3 + c_4 I_4 = - A_2 y' \\ &d_0 j + d_1 I_1 + d_2 I_2 + d_3 I_3 + d_4 I_4 + d_5 I_5 = A_2 (y - z y')\end{aligned}$$

. . . . . .

z których całki I_4, I_5, $I_6 \ldots$ możemy wyrazić przez funkcyę wymierną całkowitą $G(z, y, y')$ i przez sumę całek j, I_1, I_2, I_3 pomnożonych przez spółczynniki stałe.

Zamiast całki I_3, łatwo jest wprowadzić całkę gatunku 2-go: Z; jakoż dla $t=\infty$ całka Z przechodzi na (I, str. 116):

$$Z = \int [\tfrac{1}{4}(a_3 - c_1) + \tfrac{1}{2}(2a_4 - c_2) z - \tfrac{1}{2} a_5 z^2 - z^3] y\, dz$$

czyli

$$Z = \tfrac{1}{4}(a_3 - c_1) j + \tfrac{1}{2}(2a_4 - c_2) I_1 - \tfrac{1}{2} a_5 I_2 - I_3.$$

Mamy więc twierdzenie:

Tw. 2. Całki $I_p = \int z^p y\, dz$ można wyrazić przez funkcyą $G(z, y, y')$ i przez sumę całek j, Z, I_1, I_2 pomnożonych przez spółczynniki stałe.

Przyjmując we wzorze (A): $p = -1, -2, -3, \ldots$, otrzymamy

dla $p=-1$: $\int [A_0 (z-a)^2 - A'_2 (z-a) + 2 A_2] \dfrac{y}{(z-a)^3} dz =$

$$= - A_2 \frac{y + (z-a) y'}{(z-a)^2},$$

dla $p = -2$: $\int [A_0 (z-a)^2 - 2A'_2 (z-a) + 6A_2] \frac{y}{(z-a)^4} dz =$

$$= -A_2 \frac{2y + (z-a)y'}{(z-a)^3},$$

. . . . . .

czyli, jeżeli napiszemy:

$$A_0 = c'_0 + c'_1 (z-a) + \ldots + c'_4 (z-a)^4,$$
$$A_2 = a'_0 + a'_1 (z-a) + \ldots + a'_6 (z-a)^6,$$

otrzymamy równości:

$$m_3 I_3 + m_2 I_2 + m_1 I_1 + m_0 j + n_1 J_1 + n_2 J_2 + n_3 J_3 =$$
$$= -A_2 \frac{y + (z-a)y'}{(z-a)^2},$$

(C)

$$p_2 I_2 + p_1 I_1 + p_0 j + q_1 J_1 + q_2 J_2 + p_3 J_3 + q_4 J_4 =$$
$$= -A_2 \frac{2y + (z-a)y'}{(z-a)^3}.$$

. . . . . .

z których można kolejno wyrazić: $J_3, J_4, \ldots$ przez y, y' i całki $j, I_1, I_2, I_3, J_1, J_2$ albo przez y, y' i całki j, Z, I_1, I_2, J_1, J_2.

Mamy więc twierdzenie:

Tw. 3. Całki J_p wyrażają się przez całki j, Z, I_1, I_2, J_1, J_2 i przez funkcyą $R(z, y, y')$.

Zauważymy jednak, że całki I_1, I_2 nie są zasadniczo różne od całek J_1, J_2; istotnie, podstawiając w J_p

$$z - a = \frac{1}{t}$$
$$y(z) = t^2 \bar{y}(t),$$

otrzymamy całkę kształtu:

$$\int t^p \bar{y}(t) dt,$$

gdzie $\bar{y}(t)$ znowu czyni zadość równaniu różniczkowemu, rzędu 2-go, z sobą samem sprzężonemu, które tylko tem różni się od równania (1), że punktami osobliwymi są teraz punkty $\bar{e} = \frac{1}{e-a}$. Z tego powodu uważać możemy tylko np. całki j, Z, J_1, J_2 za całki zasadnicze, od siebie różne i powiemy:

Tw. 4. Każdą całkę kształtu

$$\int Y\,dz, \quad Y = r_0(z)\,y + r_1(z)\,y',$$

można wyrazić przez funkcyą wymierną $R(z, y, y')$ i przez sumę całek zasadniczych j, Z, J_1, J_2, pomnożonych przez spółczynniki stałe.

Z budowy całek J_1, J_2 widoczna, że całki te, wogóle mówiąc, będą posiadały punkty logarytmiczne, a więc że są to całki gatunku trzeciego; w szczególnych przypadkach (np. gdy $z = e$) mogą one być jednak całkami gatunku drugiego. W żadnym jednak razie, — jeżeli tylko wykładniki l_i', l_i'' są ujemnymi ułamkami właściwymi, od siebie różnymi — całki te nie mogą być wszędzie skończone. Na podstawie tej uwagi i tw. (4) wynika twierdzenie:

Tw. 5. Jeżeli w równaniu (1) $|\,l_i'\,| < 1$, $|\,l_i''\,| < 1$ i $l_i' \gtrless l_i''$, to między całkami kształtu:

$$\int Y\,dz,$$

istnieją tylko dwie:

$$j_1 = \int y_1\,dz, \quad j_2 = \int y_2\,dz,$$

gatunki pierwszego (wszędzie skończone), liniowo od siebie niezależne.

Twierdzenia (2, 3) upraszczają się jeszcze w przypadku, skoro jeden z punktów rozgałęzienia np. e_3 przyjmiemy w nieskończoności. Wtedy zamiast równania (1) mieć będziemy równanie

$$(1') \quad A_2\,y'' + A'_2\,y' + A_0\,y = 0,$$

gdzie

$$A_2 = (z - e_1)^2\,(z - e_2)^2 = a_0 + a_1 z + \ldots + a_4 z^4$$

$$A_0 = l'_1\,l''_1\,(e_1 - e_2)\,(z - e_2) + l'_2\,l''_2\,(e_2 - e_1)\,(z - e_1) + l'\,l''\,(z - e_1)\,(z - e_2)$$
$$= c_0 + c_1 z + c_2 z^2.$$

Równanie to (1') otrzymać zawsze można z równania (1) podstawiając:

$$z - e_3 = \frac{1}{t}, \quad \bar{y} = y(t)\,.\,t^2$$

i po przekształceniu, wprowadzając napowrót z za t, y za $\bar{y}$, e_1 za $\frac{1}{e_1 - e_3}$, e_2 za $\frac{1}{e_2 - e_3}$, oraz $l' = l_3 + 2$, $l'' = l' + 2$. Stąd wynika, że założenie w (1): $|l_i'| < 1$, $l_i'' < 1$, $l_i' + l_i'' = -1$, $|l_i| \gtrless l_i''$ $(i = 1, 2, 3)$ jest równoważne z założeniem

$$|l_i'| < 1, \quad |l_i''| < 1, \quad l_i' + l_i'' = -1, \quad l_i' \gtrless l_i'' \quad i = 1, 2$$
$$1 < l' < 2, \quad 1 < l'' < 2, \quad l' + l'' = 3, \quad l' \gtrless l'.$$

Wobec tych założeń co do wykładników l, całki $j_1 = \int y_1\, dz$, $j_2 = \int y_2\, dz$ są oczywiście wszędzie skończone. Jako całkę gatunku drugiego można wziąć

$$I_1 = Z = \int z\, y\, dz.$$

Wówczas ze wzoru redukcyjnego (A) otrzymujemy na $p = 0, 1, 2, \ldots$ równania:

$$\text{(B')} \qquad \begin{aligned} c_0 j + c_1 Z + c_2 I_2 &= -A_2 y' \\ d_0 j + d_1 Z + d_2 I_2 + d_3 I_3 &= A_2 (y - z y') \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

z których: (tw. 2') całki $I_2, I_3, I_4, \ldots$ możemy wyrazić przez funkcyą wymierną całkowitą $G(z, y, y')$ i przez sumę całek j, Z, pomnożonych przez spółczynniki stałe.

Kładąc zaś w równości (A) $p = -1, -2, -3, \ldots$, otrzymamy związki:

$$\text{(C')} \qquad \begin{aligned} m_1 Z + m_0 j + n_1 J_1 + n_2 J_2 + n_3 J_3 &= -A_2 \frac{y + (z-a) y'}{(z-a)^2} \\ p_0 j + q_1 J_1 + q_2 J_2 + q_3 J_3 + q_4 J_4 &= -A_2 \frac{2y + (z-a) y'}{(z-a)^3} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

z których: (tw. 3') całki $J_3, J_4, \ldots$ można wyrazić przez funkcyą wymierną $R(z, y, y')$ i przez sumę całek j, Z, J_1, J_2, pomnożonych przez spółczynniki stałe.

Co się tyczy całek J_1, J_2, są one, wogóle mówiąc, całkami gatunku trzeciego, w szczególnych przypadkach mogą być całkami

gatunku drugiego, nie mogą być jednak wobec powyższych założeń co do l_i wszędzie skończone. Wobec tego twierdzenie (5) pozostaje niezmienne [1]).

---

[1]) Kiedy praca ta ,ła naukończeniu, zauważyłem w ostatnim tomie Math. Ann. (l. 54, str. 241) pracę p. Hirsch'a, który określa ilość całek wszędzie skończonych dla równań ogólnych, należących do tego samego rodzaju (Art.) Twierdzenie to dla równań z sobą sprzężonych jakichkolwiek znanem mi było już dawniej, i do niego jeszcze powrócę. Tu zaznaczę tylko, że p. Hirsch redukcyi zupełnej nie przeprowadza.

O wieku wapieni skalistych w pasmie krakowsko-wieluńskiem.

Przez

Józefa Siemiradzkiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału matem.-przyrodn. dnia 4. marca 1901. roku; refer. czł. F. Kreutz.

W wybornej i pod wieloma względami wyczerpującej pracy prof. Zaręcznego o geologicznej budowie Księstwa Krakowskiego, istnieje pewna luka, którą pragnąłbym uzupełnić w niniejszym szkicu, a mianowicie kwestya wieku wapieni górno-jurajskich w okolicy Krakowa dotkniętą została tylko pobieżnie i pozostawioną do rozwiązania przyszłym badaczom geologii krakowskiego okręgu.

Bardzo bogaty materyał paleontologiczny, jaki mam w tej chwili pod ręką, mianowicie zbiory prof. Ludwika Zejsznera, zakupione przed kilkoma miesiącami przez Muzeum im. Dzieduszyckich we Lwowie, zawiera pod tym względem dużo ciekawych i nowych szczegółów, a jakkolwiek nie dozwala jeszcze na ścisłe kartograficzne rozgraniczenie pojedynczych poziomów górno-jurajskich, niezmiernie trudne z powodu ubóstwa skamielin i braku różnic litologicznych pomiędzy rozmaitymi wapieniami gąbkowej *facies*, to w każdym razie daje geologowi zasadniczy klucz do dalszych pod tym względem poszukiwań, stwierdzając przedewszystkiem bardzo znaczne, bo aż poza Tenczynek i Brodłę sięgające rozpostarcie piętra k i m e r y d z k i e g o, oraz przekraczające ułożenie go na scyfiowych wapieniach oksfordzkich.

W ogólnych zarysach materyały paleontologiczne Zejsznerowskiego zabioru zmuszają nas do powrócenia do podziału, jaki wprowadził pierwotnie Roemer w swojej „Geologie von Oberschlesien“:

jedynie znaczenie i paralelizacya wyróżnionych przezeń ogniw wymaga nowych komentarzy.

Na wapieniach płytowych, marglistych, z wielką liczbą *Perisphinctów* z grupy *Perisph. plicatilis* i *Martelli*, oraz *Harpoceras arolicum* Opp. wyróżnionych jeszcze przez Oppela jako poziom środkowooksfordzki z *Peltoceras transversarium* (Birmensdorferschichten) spoczywa w zachodniej części Księstwa około 50 metrów gruby pokład również płytowych, lecz krzemienistych, zwięzłych, jasnoszarych wapieni, tworzących skałki. Poziom ten, który Roemer nazwał niewłaściwie poziomem *z Rhynchonella lacunosa*, skamielina ta bowiem spotyka się dopiero w warstwach kimerydzkich, jest „dolnym wapieniem skalistym“ zgodnie wyróżnionym przez Roemera i Tietzego.

Poziom ten dolny górnego oksfordu jest pod względem paleontologicznym dobrze wyodrębniony, cechuje go bowiem obfitość ammonitów z szeregu *Perisphinctes Tiziani*. Najpodobniejszemi warstwami są warstwy z Montejunto w Portugalii, odpowiadające dolnemu poziomowi górnego oksfordu (*Crenularisschichten* Möscha, *Corallien* Thurmanna). Co więcej zarówno fauna, jak sposób wykształcenia tego poziomu, czyli jego „facies“ pozostają niezmiennemi na całej przestrzeni od Tenczynka do Wielunia.

Z charakterystycznych skamielin tego poziomu w Krakowskiem, wymienię następujące: *Perisphinctes Tiziani* Opp., *Per. colubrinis* Rein. *Per. Delgadoi* Choff., *Per. mogosensis* Choff., *Per. torresiensis* Choff., *Per. Fontannesi* Choff., *Per. cfr. danubiensis* Schloss., *Pleurotomaria Galathea* Orb., *Rhynchonella cracoviensis* Qu., *Terebratula bisuffarcina* (przechodzi także do wyższych poziomów), *Waldheimia elliptoides* Mösch. *Zeilleria Gallienei* Orb., *Waldheimia Delmontana* Opp., *Waldheimia Möschii* Meyer. *Perisphinctes Monteiroi* Choff., *Per. leiocymon* Waag. *Terebratula Gessneri* Et., *Ter. Bourgueti* Et., *Rhabdocidaris caprimontana* Mösch., *Parendea astrophora calopora* Gf., *Cribrospongia lochensis* Gf.

Wapienie te są odsłonięte we wszystkich skałkach w okolicy Tenczynka i Rudna, w Okleśnej, Podłężu, Mirowie, Porębie, Regulicach. Należą tu również wszystkie odkrywki wapienia skalistego na zachód od Tenczynka położone.

Ku wschodowi wapień ten przy bardzo płaskim upadzie znika stopniowo pod młodszym wapieniem skalistym, tworzącym główną masę płaskowyżu sankowskiego, którego zachodnia granica według Zaręcznego przechodzi mniej więcej od Nielepic przez Rybnę do

Kamienia. Nie należy atoli mniemać, aby górne ogniwa jurajskie, młodsze od płytowego wapienia *z Perisphintes Tiziani* nie przechodziły ku zachodowi wymienionej granicy: przeciwnie szczyty wzgórz skalistych przy Tenczynku. Rudnie, Oklesnej i t. d. są również utworzone z górnego wapienia skalistego, zawierającego atoli, jak zobaczymy, faunę już kimerydzką.

Na mapie Roemera odsłonięcia dolnego poziomu wapienia skalistego w południowej części Królestwa Polskiego w okolicy Olkusza są oznaczone niezupełnie zgodnie z rzeczywistością, albowiem skamieliny kimerydzkie znajdują się tuż na zachodniej krawędzi wyżyny w Pomorzanach, Łośnicach i t. d., świadcząc o rozpostarciu tego ogniwa na dolnym wapieniu skalistym aż po krawędź wyżyny krakowsko wieluńskiej, o ile nie zostały usunięte przez późniejszą erozyę. Jeżeli pominiemy jednak nierozpoznane przez Roemera utwory kimerydzkie i uwzględnimy jedynie rozgraniczenie dwóch pięter oksfordzkich wapienia skalistego, rozgraniczenie to zgadza się z mapą Roemera.

Wapień skalisty dolny spotykamy ku północy wszędzie jedynie na samej krawędzi wyżyny, a bezpośrednio ku wschodowi przykrywa go wszędzie najszerzej rozpowszechniony wapień skalisty górny z krzemieniami, w obrębie którego leżą słynne groty ojcowskie, olsztyńskie, mnikowskie i t. d.

Na północ Kromołowa na dolnym wapieniu skalistym, na samej krawędzi wyżyny w Łośnicach leży wapień, zawierający *Oppelia tenuilobata*, brak natomiast skamielin charakterystycznych dla górnego wapienia skalistego. Przy Włodowicach oba poziomy wapienia skalistego leżą na sobie zgodnie. Należy tu dalej skałka wapienna we Wrzosowej. Około Częstochowy wapienie tego piętra sięgają na wschód do Mirowa nad Wartą, gdzie przykrywa je wapień *z Rhynchonella moravica* (górny wapień skalisty). Na północ Częstochowy stanowiska, z których posiadam skamieliny dolnego poziomu wapienia skalistego, są: wyżyna pomiędzy Łobodnem i Kamykiem (*Perisphinctes Fontannesi* Choff., *Terebratula bisuffarcinata*), Walenczew: (*Perisphinctes Delgadoi* Choff., *Per. colubrinus* Rein.), Wieluń: *Perisphinctes Tiziani* Opp.

We wschodniej części Księstwa Krakowskiego, poczynając od krawędzi płaskowyżu sankowskiego, na płytowych wapieniach *z Perisphinctes Tiziani* i *Rhynchonella cracoviensis* leży rozległy pokład wapieni gąbkowych, cechujących się niewyraźnem uwarstwieniem, licznemi spę-

kaniami, obfitością jaskiń i znaczną zawartością czarnych krzemieni, wyróżniony przez Roemera jako poziom *z Rhynchonella trilobata*, a właściwie *z Rhynchonella moravica* Uhl., ponieważ *Rh. trilobata* pochodzi ze znacznie młodszego poziomu i w Polsce się nigdzie nie znajduje.

Pod względem paleontologicznym wapienie z krzemieniami łatwo się wyróżniają od wapieni płytowych, poprzednio wymienionych, przedewszystkiem obfitością gąbek i wielkiem ubóstwem ammonitów; trudniej je rozpoznać od scyfiowej facies kimerydu, gdzie jedynie fauna kopalna jest rozstrzygającą.

Wapienie te, dobrze znane, sięgają na wschód aż po najbliższą okolicę Krakowa, odsłaniając się w dolnej części kamieniołomów na Podgórzu, w Przegorzałach i Krzemionkach.

Ku zachodowi poziom ten nie przekracza linii Nielepice-Russocice, w Olkuskiem zaś nie zdaje się przechodzić ku zachodowi poza Biały Kościół.

Najobfitsze skamieliny znajdują się w Przegorzałach i Pychowicach.

Cechującą skamieliną tego ogniwa jest *Rhynchonella moravica* Uhl. Zaznaczyć należy okoliczność, iż transgresya kimerydzka rozpoczyna się w okolicy Tenczynka przy samym końcu górnego oksfordu, gdyż biorą w niej udział warstwy *z Rhynchonella corallina Rh., (pinguis* Röm.*)*, brak natomiast we wszystkich stanowiskach na zachód linii Nielepice-Russocice charakterystycznej i pospolitej zresztą w tym poziomie *Rhynchonella moravica*.

Fauna górnego wapienia skalistego obejmuje następujące charakterystyczne gatunki: *Rhynchonella moravica* Uhl., *Terebratula Bauhini* Et., *Ter. bisuffarcinata* Schth., *Waldheimia Möschii* Mayer, *Rhynchonella lacunosa* Qu., *Rhynch. dichotoma* Qu., *Apiocrinus Milleri, Pecten globosus* Qu., *Pecten subtextorius* Gf., *Pecten Minerva* Orb., *Lima tegulata* Mstr., *Hinnites spondyloides, Isocardia Goldfussi, Pleurotomaria clathrata* Mstr., *Pl. Agassizi* Mstr., *Cribrospongia reticulata* Gf., *Parendea astrophora* Gf., *Parendea cylindrica* Gf., *Scyphia milleporata* Gf., *Pecten subspinosus* Schlth., *Cidaris florigemma* Gf., *Cid. coronata, Cid. Blumenbachi, Glypticus sp.*

Fauna powyższa odpowiada najwyższemu ogniwu oksfordu czyli warstwom *z Wangen* Möscha, lub *Epicorallien* Thurmanna, bezpośrednio podścielającym poziom *z Oppelia tenuilobata*.

Oprócz okolicy Tenczynka i Okleśnej, gdzie, jak wspomniałem, ukazują się jedynie graniczne warstwy oksfordu i kimerydu, zawierające

Rhynchonella corallina w towarzystwie niewątpliwie już kimerydzkich gatunków, (np. *Gonioscyphia articulata*), stanowiska, z których oznaczyłem *Rhynchonella moravica* i gatunki jej towarzyszące w okręgu krakowskim są następujące: Bielany, Przegorzały, Góra św. Bronisławy, Budzówka przy Kostrzu i Pychowice.

W południowej części Królestwa Polskiego należą tutaj miejscowości: Czajowice, Psiklatka przy Czajowicach, Ojców, Pieskowa Skała, Minoga. Dalej ku północy: Włodowice. Potok Złoty przy Janowie, Mstów.

Najwyższy poziom wapieni jurajskich w pasmie krakowsko-wieluńskiem, wyróżniony przez Roemera pod nazwą poziomu *z Rhynchonella astieriana* (właściwie *Rhynchonella inconstans* Sw.) jedynie w północnej części terenu, gdzie się wykształcił w facies astartową, sięga w rzeczywistości aż do południowych granic polskiego terenu jurajskiego, jednakże zmieniając *facies* na wapień scyfiowy, pozornie zupełnie podobny do górnego wapienia skalistego, zawierający jednak warstwy miękich wapieni z ammonitami, ubogich w krzemienie, zaś tu i ówdzie warstwy rogowca, z odciskami skamielin. W okolicy Krakowa wapień ten odznacza się niezwykłą zwięzłością, pozornie nie zawiera żadnych skamielin i z pozoru posiada cechy wapienia litograficznego, lub t. zw. wapieni stramberskich. Typowo rozwiniętym jest ten utwór w najbliższej okolicy Krakowa: w skałach Wawelu, na Kopcu Kościuszki, w Kurdwanowie, wreszcie na Podgórzu i Krzemionkach, gdzie ku dołowi graniczy z wyżej opisanym, górnym wapieniem skalistym *z Rhynchonella moravica*.

Z wyjątkiem Podgórza, skąd w miękkim, płytowym wapieniu zebrano znaczną ilość skamielin, cechujących piętro dolnokimerydzkie, skamieliny są tutaj nadzwyczaj rzadkie, przeważnie ograniczone do gąbek i niekiedy wielkich ammonitów. Tak np. z pod kopca Kościuszki posiada muzeum Lwowskiej szkoły politechnicznej wspaniały okaz dorosłego *Perisphinctes ptychodes* Neum., z Kurdwanowa *Perisph. plebejus* Neum.

Lista skamielin dolnokimerydzkich, dotychczas mi znanych z Podgórza i Krzemionek jest następującą

Perisphinctes cf. acer Neum., *Per. polygyratus* Rein., *Per. Kotrolensis* Waag., *Per. Achilles* Onb., *Per. Geron* Zitt., *Olcostephanus involutus* Qu., *Olc. Cautleyi* Opp., *Oppelia compsa* Opp., *Opp. Holbeini* Opp., *Olcostephanus Frischlini* Opp., *Belemnites semisulcatus* Mstr., *Lima tegulata* Mstr., *L. notata* Gf., *L. argonnensis* Buv., *L. cf. Magdalena*

Buv. *Avicula Gessneri* Thurm., *Arca Althi* Siem., *A. striatopunctata* Siem., *Cardita tetragona* Et., *Cyprina suevica* Qu., *Anisocardia parvula* Röm., *Psammobia rugosa* Röm., *Goniomya ornata* Gf., *Pecten subtextorius* Mstr., *P. Banneanus* Et., *P. subspinosus* Schth., *P. Cartieri* Lor., *P. Benedicti* Cont., *Terebratula subsella* Schlth., *T. maltonensis* Opp., *Terebratulina substriata* Schlth., *Megerlea pectunculus* Qu., *Rhynchonella inconstans* Sw., *Rh. corallina* Leym., *Rh. dichotoma* Qu., *Rh. lacunosa* Qu., *Pleurotomaria Lorioli* Siem., *Nerinea Cynthia* Opp., *Nerinea pseudobruntrutana* Gemm., *Rhabdocidaris caprimontana* Mösch., *Apiocrinus* sp., *Hyboclypeus* sp., *Disaster siliceus* Qu., *Cidaris coronata* Gf., *Siphonia radiata* Gf., *Porospongia impressa* Gf., *Cuspidaria transylvanica* Neum.

Z powyżej listy niektóre gatunki jak: *Porospongia impressa, Siphonia radiata, Nerinea pseudobruntrutana, Psammobia rugosa* — spotykają się jedynie w wyższych warstwach kimerydzkiego piętra. (*Wettinger-Schichten* Möscha).

Podaję poniżej spis wszystkich stanowisk, z których w zbiorze Zejsznera i dawniej opisanych przeze mnie znalazły się skamieliny piętra *Oppelia tenuilobata*:

Wawel: *Ctenostreon Magdalena* Buv., *Lima tegulata* Mstr. Sudół: *Delphinula virgulina, Terebratula subsella* Leym. Bentkowice (Łączki): *Oppelia Strombecki* Opp., *Astarte supracorallina*. Mirów przy Alwerni: *Lima notata* Gf., *Gonioscyphia articulata* Gf. Brodła: *Pleuromya donacina* Ag., *Perisphinctes torquatus* Sw., *Per. Pottigeri* Sw. Tenczynek: *Cardita tetragona* Et., *Lima tegulata* Mstr., *Terebratula* aff., *carpathica., Rhynchonella corallina* Leym. Nawojowa Góra: *Perisphinctes Kotrolensis* Waag., *Per. cfr. lacertosus* Font. Frywałd: *Collyrites thermarum* Mösch. Zabierzów: *Terebratula af. carpathica* Zitt. Rudno: *Oppelia Weinlandi* Opp., *Perisphinctes Calisto* Orb., *Rhynchonella corallina* Leym. Sanka: *Oppelia tenuilobata* Opp. Skotniki pod Tyńcem: *Haploceras Staszyci* Zeszn., *Megerlea n. sp.* cf. *loricata, Rhynchonella Grafiana* Qu., *Terebratula bisuffarcinata*. Bielany: *Lima tegulata* Mstr. Przegorzały: *Lima notata* Gf., *L. tegulata* Mstr., *Perisphinctes Kotrolensis* Waag., *Cribrospongia texturata* Gf., *Gonioscyphia articulata* Gf. Mników: *Perisphinctes torquatus* Sw.

Z powyższej listy wynika rozmieszczenie ogniwa kimerydzkiego w Krakowskiem znacznie obszerniejsze, aniżeli górnego wapienia skalistego z Rhynch. moravica, skąd uzasadnionym wydaje mi się

wniosek o przekraczającem uławiceniu tego piętra na warstwach oksfordzkich.

Obecność dolnotytońskich gatunków: Perisphinctes Calisto i Haploceras Staszyci [1]), oraz górno-kimerydzkiej gąbki *Gonioscyphia articulata,* każą się spodziewać dalszych jeszcze niespodzianek, wskazując na możliwość znalezienia w krakowskim wapieniu skalistym ekwiwalentów dolnego tytonu, wykształconego w północnej części pasma krakowsko-wieluńskiego pod postacią iłów *z Perisph. virgatus.* (Dmenin koło Radomska).

W granicach Królestwa Polskiego poziom *Oppelia tenuilobata* zachowuje się podobnie jak w Krakowskiem; to znaczy sięga ku zachodowi aż po samą krawędź wyżyny, dokąd nie dochodzi natomiast prawie nigdzie górny wapień skalisty *z Rhynchonella moravica.* Nadto poczynając od m. Pilicy na północ zmienia się facies gąbkowego wapienia krakowskiego na białe, kredowate wapienie lub warstwy szarego rogowca z fauną wielce charakterystyczną poziomu *„astartien“,* którą już Roemer słusznie wydzielił jako ogniwo od wapienia skalistego młodsze, niesłusznie tylko zaliczając je do oksfordu. Piętro to, ściśle współrzędne z warstwami *z Oppelia tenuilobata,* najobfitszych skamielin dostarczyło w Pajęcznie (patrz Pamiętnik Akademii Umiejętności tom XVIII.).

Tutaj wypada mi jedynie wymienić nowe odsłonięcia poziomu dolno-kimerydzkiego w południowej części Królestwa Polskiego, z których skamieliny znalazłem w zbiorze Zejsznerowskim: Pilica: *Cribrospongia texturata, Disaster granosus, Holectypus depressus* Gf., *Pecten subtextorius* Mstr., *Perisphinctes polygyratus* Rein, *Per. Fontannesi* Choff., *Per. pseudolictor* Choff., *Per. subfascicularis* Orb., *Per. progeron* Ammon. *Oppelia Hauffiana* Opp. Łośnice: *Oppelia tenuilobata.* Pomorzany: *Perisphinctes torquatus* Sw., *Per. Lictor,* Font., *P. polygyratus* Rien., *Scyphia procumbens* Gf. Hutki-Kanki: *Waldheimia pseudolagenalis* Mösch.

Odkrywki kimerydzkie, opisane przeze mnie w r. 1889. (Pamiętnik Fizyograficzny t. IX) łączą się bezpośrednio z wyżej opisanem pasmem, przechodząc stopniowo w ławice ostrygowe z *Exogyra virgula,* które Warta przecina około Burzenina.

---

[1]) Oprócz dwóch okazów z pod Tyńca w zbiorze Zejsznerowskim, posiada Muzeum Dzieduszyckich, trzeci okaz tego gatunku, zebrany przez ks. Janotę w okolicy Krakowa bez podania bliższego stanowiska.

Najdalszą ku północy odkrywkę astartowych wapieni dolnokimerydzkich stanowi zarzucony kamieniołom w Trojanowie pod Kaliszem. Odkrywki bowiem w okolicy Inowrocławia i Barcina należą do osobnego pasma, stanowiącego przedłużenie jurajskich utworów nadnidziańskich.

Lwów, w lutym 1901. r.

SYNTEZA NOWEGO UKŁADU CZTEROPIERŚCIENIOWEGO.

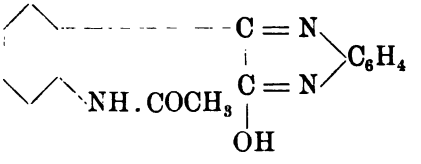
KUMAROFENAZYN I POCHODNE.

Przez

L. MARCHLEWSKIEGO I J. SOSNOWSKIEGO.

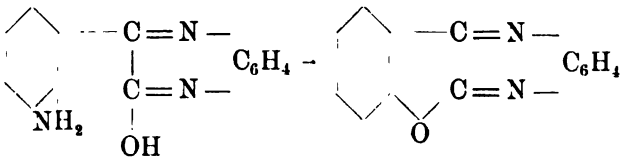
Wniesiono na pos. Wydz.-mat.-przyr. z dnia 4. marca 1901 r.; ref. czł. Marchlewski.

Przez kondensacyę t. zw. pseudoacetylizatyny z o-fenilendwuaminem powstaje, jak to udowodnili Marchlewski i Buraczewski [1]), ciało, którego budowa chemiczna odźwierciadla się we wzorze:

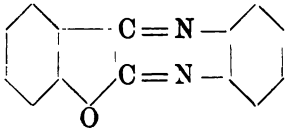


i które przez zmydlenie daje o-amino-fenil-hydroksychinoksalin. Ciało ostatnie ulega bardzo ciekawej przemianie pod wpływem kwasu azotawego w obecności alkoholu i chlorowodoru w temperaturze wrzenia ostatniego, traci mianowicie nietylko grupę aminową, ale też jeden atom wodoru, przemieniając się w ciało składu $C_{14}H_8N_2O$. Nie może ulegać wątpliwości, że przemiana w tych warunkach zachodząca oddaje się przez schemat:

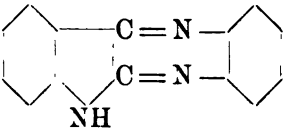
[1]) Sprawozdania z czynności i posiedzeń Akademii Umiejętności. Tom V. (1900) listopad.



i że produktem reakcyi jest ciało, stojące w blizkim stosunku z jednej strony do indofenazynu, odkrytego przez Schuncka i Marchlewskiego, a z drugiej strony do kumaronu względnie kumaranonu, badanych w ostatnich czasach przez Friedländera [1]). Pechmana [2]), Stoermera [3]) i ich uczniów. Ciało to nazwiemy z niżej podanych powodów kumarofenazynem. Stosunek jego do indofenazynu uwidocznia się najlepiej zapomocą wzorów konstytucyjnych obu związków:

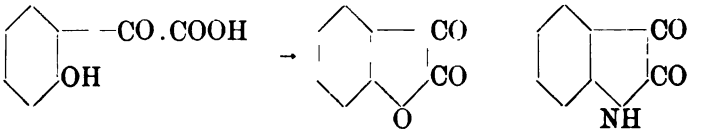


kumarofenazyn



indofenazyn

różnica tych ciał polega na tem, że grupa dwuwartościowa imidowa NH, obecna w indofenazynie, zastąpiona jest w kumarofenazynie atomem dwuwartościowego tlenu. Indofenazyn jest pochodną izatyny, podczas gdy kumarofenazyn może być uważany za azyn związku analogicznego do izatyny, lecz wolnego od azotu, związku dotychczas nieotrzymanego w stanie wolnym, który należy rozpatrywać jako bezwodnik wewnętrzny kwasu o-hydroksy-benzoylomrówkowego



kwas o-hydroksy-benzoylomrówkowy

bezwodnik kwasu o-hydroksybenzoylomrówkowego

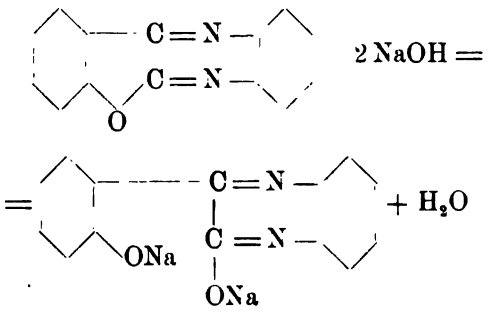
izatyna

Najprostszy przedstawiciel tej nowej gromady związków jest ciałem żółtem, które pod wpływem długotrwałego działania wodnego

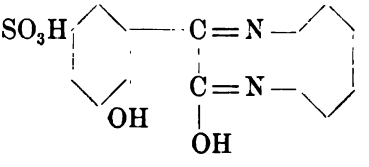
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 30, 297, 1181.
[2]) „ „ „ „ „ 34, 354.
[3]) „ „ „ „ „ 30, 1700, 1711.

roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego przemienia się w nowe ciało rozpuszczalne, w przeciwstawieniu do kumarofenazynu, w wodorotlenkach potasowcowych, które, jakto wykazało badanie analityczne, jest o-aminofenilhydroksychinoksalinem, stojącym w blizkim stosunku do produktu kondensacyi o-fenilendwuaminu z kwasem benzoylomrówkowym. Reakcya odbywa się oczywiście według wzoru:



Z roztworów alkalicznych o-hydroksy-fenil-hydroksychinoksalin otrzymuje się w stanie wolnym przez działanie kwasu octowego lub kwasów mineralnych. Przemiana odwrotna, to jest tworzenie się kumarofenazynu z o-hydroksy-fenil-hydroksychinoksalinu dotychczas nie mogło być urzeczywistnioną pomimo licznych prób. Przez działanie np. kwasu octowego lodowego otrzymuje się, obok niezmienionego związku dwuhydroksylowego mała ilość ciała nierozpuszczalnego w alkaliach, lecz z własnościami odmiennemi od kumarofenazynu. Kwas siarkowy stężony powoduje nadzwyczaj łatwo tworzenie się kwasu odpowiedniego sulfonowego, którego budowa odpowiada najprawdopodobniej wzorowi:



i który tworzy z nadzwyczajną gotowością dobrze się krystalizujące sole z potasowcami i wapniowcami.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że wyższy homolog kumarofenazynu, metylkumarofenazyn nie posiada barwy żółtej, a natomiast barwę białą. Mamy tutaj nadzwyczajnie rzadki przypadek

związków organicznych homologicznych, różniących się w zupełnie nieoczekiwany sposób pod względem własności fizycznych. Wprowadzenie grupy metylowej powoduje zazwyczaj spotęgowanie barwy, tymczasem w danym wypadku rzecz się ma odwrotnie. Pod innymi jednak względami kumarofenazyn i metylkumarofenazyn zachowują się najzupełniej analogicznie, ostatni naprzykład przemienia się pod wpływem wrzących ługów w dwuhydroksymetylchinoksalin, nadzwyczajnie podobny do pochodnej bezmetylowej.

Kumarofenazyn.

Związek ten otrzymuje się w sposób następujący: o-aminofenilhydroksychinoksalin rozpuszcza się we wrzącym wyskoku, zadaje stężonym wodnym roztworem chlorowodoru i wodnym roztworem azotynu sodowego w nadmiarze. Płyn początkowo ciemnoczerwono brunatny, nabiera pod wpływem azotynu sodowego barwy jasno-żółtej; reakcyi towarzyszy oprócz tego wydzielanie się gazów. Z chwilą zniknięcia ciemnej barwy płynu reakcyę można uważać za ukończoną, i otrzymany roztwór wlać do większej ilości wody. Produkt reakcyi ulega w tych warunkach strąceniu pod postacią jasno żółtej masy, którą krystalizuje się kilkakrotnie w rozwodnionym alkoholu. Kumarofenazyn w ten sposób otrzymany tworzy jasno-żółte igiełki z p. t. 168° rozpuszczające się nader łatwo w alkoholu, eterze, benzolu i chloroformie. Kwas stężony siarkowy rozpuszcza go z barwą jasno-żółtą, podobnież też kwas stężony solny, a woda dodana do tych roztworów strąca kumarofenazyn w stanie niezmie ionym. Zimne roztwory wodorotlenków potasowców nie wywierają żadnego wpływu na kumarofenazyn, gorące natomiast rozpuszczają go stopniowo, przemieniając w dwuhydroksyfenilchinoksalin.

Dodać trzeba, że roztwory w rozpuszczalnikach obojętnych posiadają słabą niebieskawą fluorescencyę — własność swoista większości pochodnych kumaronu.

Analiza:

0·1165 gr. dały 12·8 cm³ azotu w temp. 16° i p = 761

otrzymano 13·02% N

$C_{14}H_8N_2O$ wymaga 12·73% N.

o-Hydroksy-fenil-hydroksychinoksalin.

Ciało to powstaje z łatwością przy długotrwałem ogrzewaniu kumarofenazynu z wodnym roztworem wodorotlenku sodowego. Kumarofenazyn w tych warunkach ulega powolnemu rozpuszczeniu, a kwasy strącają z otrzymanego, ewentualnie przesączonego płynu o-hydroksy-fenil-hydroksychinoksalin pod postacią żółtej krystalicznej masy. W celu otrzymania ostatniego w zupełnej czystości dość jest krystalizować produkt otrzymany przez zakwaszenie alkalicznego roztworu 2 lub 3 razy w alkoholu.

o-Hydroksy-fenil-hydroksy-chinoksalin topi się w temperaturze 296° (przy szybkiem ogrzewaniu) Rozpuszcza się dość trudno w zimnym alkoholu, natomiast łatwo we wrzącym, dość trudno w eterze, benzolu i chloroformie, bardzo łatwo nawet w temperaturze zwykłej w wodorotlenku sodowym i stężonych kwasach. Barwa roztworów w ostatnich jest ciemno bura.

Analiza:

0·1816 s. r. dało 18·8 cm^3 N, w temp. 20° i ciśnieniu 754 mm.

otrzymano 11·73%

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ wymaga 11·77 „

Kwas sulfonowy o-hydroksy-fenil-hydroksy-chinoksalinu.

Ogrzewając o-hydroksy-fenil-hydroksy-chinoksalin z zwykłym kwasem siarkowym angielskim otrzymuje się z wielką łatwością kwas sulfonowy tej chinoksalinowej pochodnej. W celu wyosobnienia utworzonego kwasu sulfonowego wlewa się otrzymany roztwór do większej ilości wody i otrzymaną mieszaniną zadaje chlorkiem sodowym. Natychmiast opada wtedy żółty osad soli sodowej poszukiwanego kwasu sulfonowego, który stanowi punkt wyjścia dla otrzymania wolnego kwasu sulfonowego i jego soli barowej, niżej opisanych.

Sól sodowa. Powyżej otrzymany, żółty osad krystalizuje się kilkakrotnie we wrzącej wodzie, do której w celu zmniejszenia rozpuszczalności dodaje się alkoholu. Sól sodowa przedstawia żółte kryształki łatwo rozpuszczalne w wodzie, trudno w alkoholu i innych organicznych rozpuszczalnikach obojętnych. Krystalizuje się z wodą, którą traci bardzo łatwo w temperaturze 110°.

Analiza soli suszonej w 125°.

0·1517 gr. dało 10·8 cm^3 azotu w temp. 12° i ciśnieniu 740 mm.

otrzymano 8·3%

$C_{14}H_9N_2SO_5Na$ wymaga 8·0 „

Wolny kwas sulfonowy. W celu otrzymania wolnego kwasu sulfonowege z powyższej soli sodowej postępuje się w ten sposób, że wodny roztwór ostatniej zadaje się kwasem solnym i mieszaninę koncentruje na kąpieli wodnej. Po ostudzeniu płynu dodaje się jeszcze nieco stężonego kwasu solnego. Wydzielone po pewnym czasie, żółte kryształki rozpuszcza się w alkoholu i roztwór zadaje eterem, skutkiem czego kwas sulfonowy ulega strąceniu pod postacią delikatnych, błyszczących, jasno-żółtych igiełek Zresztą można też otrzymać wolny kwas przez działanie kwasu siarkowego na sól barową, starając się mieć możliwie mało wody przy rozkładzie. Z gorącego przesączu od siarczanu barowego krystalizuje się wolny kwas pod postacią lśniących, jasno-żółtych igiełek.

Analiza kwasu suszonego w 125°.

0·2110 gr. dały 15·6 cm^3 N, przy $t = 12$ i $p = 748$

otrzymano 8·72% N

wzór $C_{14}H_{10}N_2SO_5$ wymaga 8·53 „ „

Sól barowa. Otrzymuje się łatwo przez traktowanie wodnego roztworu soli sodowej chlorkiem barowym, pod postacią trudno rozpuszczalnego, żółtego, krystalicznego osadu. W celu dokładnego oczyszczenia krystalizuje się ją z wrzącej wody, której trzeba użyć znaczną ilość. Po ochłodzeniu płynu otrzymuje się żółte igiełki soli barowej.

Analiza soli barowej.

1·1761 gr. dały 0·3575 gr. $BaSO_4$

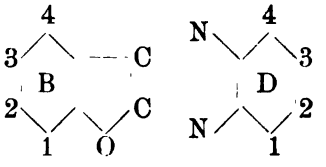
czyli 17·87% Ba

$C_{14}H_9N_2SO_5$ wymaga 17· 7 „ „

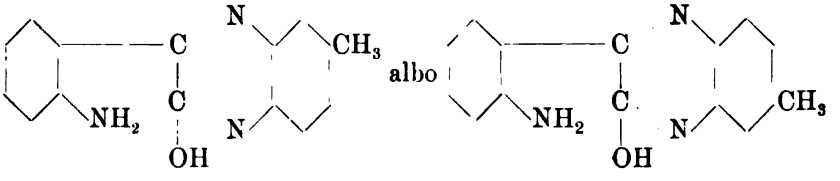
D_2 (lub D_3) Metylokumarofenazyn.

Punktem wyjścia dla otrzymania tego ciała jest metyl-o-aminofenil-hydroksy-chinoksalin otrzymany przy zmydleniu produktu kondensacyi acetylizatyny z o-toluylendwuaminem. Związek ten jest

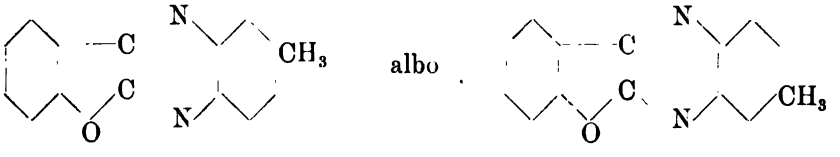
wyższym homologiem kumarofenazynu. Chcąc ułatwić oznaczenie bardzo licznych, możliwych pochodnych kumarofenazynu proponujemy sposób stosowany już dawniej przez jednego z nas w szeregu indofenazynowym. Rodniki podstawiające wodory kumarofenazynu znajdujące się w pierścieniu sąsiadującym z pierścieniem furanowym oznaczać będziemy literą B, a rodniki podstawiające atomy wodoru pierścienia, sąsiadującego z pierścieniem azynowym literą D. Schemat poniżej podany ułatwi zrozumienie proponowanego sposobu znakowania.



Budowa omawianego metyl-kumarofenazynu wypływa z budowy użytego metyl-o-amino-fenil-hydroksychinoksalinu. Ostatniemu przypisać trzeba jeden z następujących wzorów:



a zatem kumarofenazyn metylowany zbudowany będzie w myśl jednego z poniżej podanych wzorów:



Oczywista, że przy przemianie metyl-o-amino-fenil-hydroksychinoksalinu otrzymanego przez zmydlenie produktu kondensacyi acetylizatyny z o-toluylendwuaminem, który może być mieszaniną dwu związków izomerycznych, otrzymać się powinno dwa różne metylkumarofenazyny, które będą jednak a priori posiadać tak bardzo zbliżone własności, że wyosobnienie poszczególnych izomeronów w stanie czystym przedstawi niemałe trudności. Z niżej podanych

spostrzeżeń wynika, że powstawanie takich dwu izomerycznych metyl-kumarofenazynów prawdopodobnie istotnie zachodzi.

Otrzymanie metylkumarofenazynu — jest zupełnie analogiczne do poprzednio opisanego otrzymania kumarofenazynu. Produkt dwuazowania wlewa się do większej ilości wody, powstaje przytem niemal zupełnie biały osad. który się oddziela przez filtrotrowanie. W przesączu wydziela się po dłuższem staniu niewielka ilość łatwiej rozpuszczalnego ciała, które przedstawia może wspomniany izomeron metylkumarofenazynu, którego jednak dotychczas nie mogliśmy bliżej zbadać z powodu braku substancyi w dostatecznej ilości.

Osad biały krystalizuje się kilkakrotnie w rozwodnionym alkoholu.

Metyl-kumarofenazyn tworzy drobne kryształki białe, łatwo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach obojętnych, organicznych, nierozpuszczalne w ługach w temperaturze zwykłej, łatwo rozpuszczalne w kwasie siarkowym stężonym z barwą jasno-żółtą. Roztwory w alkoholu fluorescują błękitno, silniej, aniżeli roztwory kumarofenazynu. Ługi wrzące przemieniają metyl-kumarofenazyn w o-hydroksy-fenil-hydroksymetylchinoksalin. P. t. 137—138.

Analiza:

0·1316 gr. dały 13·6 cm³ N, przy t = 21, p = 761

otrzymano 12·00% N

$C_{15}H_{10}N_2O$ wymaga 11·96 „ „

o-Hydroksy-fenil-hydroksy-metylchinoksalin.

Przemiana metylkumarofenazynu w o-hydroksy-fenil-hydroksy-metylchinoksalin odbywa się znacznie trudniej, niż przemiana odpowiednia kumarofenazynu. Trzeba więc silniejszego roztworu wodorotlenku potasowego i mieszaninę ogrzewać do wrzenia przez czas dłuższy. Otrzymany roztwór zakwasza się kwasem solnym, a otrzymany krystaliczny osad krystalizuje kilkakrotnie w alkoholu wrzącym.

o-Hydroksy-fenil-hydroksy-metyl-chinoksalin ma własności bardzo zbliżone do własności poprzednio opisanej pochodnej chinoksalinowej. Barwa jego jest w porównaniu z ostatnim nieco ciem-

niejsza, pomarańczowo-żółta, rozpuszcza się w organicznych rozpuszczalnikach nieco łatwiej niż tamta i topi się w temperaturze niższej, mianowicie w 261°. W ługach rozpuszcza się nader łatwo na zimno.

Analiza:

0·1169 gr. daje 11·2 cm^3 N w t = 15, p — 736

otrzymano 11·03% N

$C_{15}H_{18}N_2O_2$ wymaga 11·07 „ „

Podobnie jak hydroksy-fenil-hydroksy-chinoksalin ulega bardzo łatwo sulfonacyi, homolog wyższy również bardzo łatwo wchodzi w reakcyę z kwasem siarkowym. Otrzymaliśmy w sposób zupełnie identyczny do powyżej opisanego sól sodową kwasu sulfonowego o-hydroksy-fenil-hydroksy-metylchinoksalinu, wolny kwas i sól barową. Różnią się one większą rozpuszczalnością od odpowiednich pochodnych homologu niższego.

O podwójnem załamaniu światła w cieczach odkształcanych.

Przez

Władysława Natansona.

ecz przedłożona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. w dniu 4. marca 1901 r.

E. Mach [1]) spostrzegł w roku 1873., że w niektórych ciałach plastycznych pojawia się, w chwili odkształcenia, własność podwójnego załamywania światła, która wraz z odkształceniem przemija i ginie. To samo odkrycie zrobił [2]), niezależnie od Macha, J. Clerk-Maxwell w przypadku zwykłych, bardzo lepkich cieczy. Następnie zajął się tym przedmiotem A. Kundt [3]), który zbadał go wyczerpująco, choć tylko jakościowo. Kundt poddawał ciecze odkształceniu, odnawiającemu się ciągle czyli *trwałemu* i dostrzegał też w wielu ciałach załamanie podwójne trwałe. Podał on również w zarysie teoryą użytej przez się metody, zasadzając się na wzorach, rozwiniętych poprzednio przez Stokesa [4]) dla tego przypadku. Uczniowi Kundta, G. de Metz'owi udało się [5]) ilościowe zbadanie zjawiska, na drodze zupełnie podobnej do tej, jakiej trzymał się Kundt. Tą

[1]) Optisch-akustische Versuche, Prag, 1873.

[2]) Proceedings of the Royal Society, Nr. 148, 1873. Scientific Papers, II, p. 379, 1890.

[3]) Wiedemann's Annalen, Bd. XIII, p. 110. 1881.

[4]) Transactions of the Cambridge Philosophical Society Vol. VIII, 1845; Mathematical and Physical Papers, Vol. I, p. 102. 1880.

[5]) Wiedemann's Annalen, Bd. XXXV, p. 497. 1888.

samą również metodą posługiwali się K. Umlauf[1]), J. E. Almy[2]), Bruce V. Hill[3]) w dalszych pomiarach i doświadczeniach, poświęconych załamaniu podwójnemu w cieczach odkształcanych. Natomiast R. Reiger[4]). w świeżo ogłoszonych badaniach, tyczących się ciał plastycznych, powraca raczej w zasadzie do metody Macha i Maxwella: bada skutki odkształcenia jednokrotnego i sposób ich znikania.

W rozprawie niniejszej mamy zamiar zająć się, od strony nauki hydrodynamiki, teoryą zjawiska podwójnego załamania w cieczach odkształcanych. Zobaczymy. że teorya ta łączy się najściślej z prawami uspakajania się zaburzeń w łonie płynu lepkiego, prawami, które usiłowaliśmy rozpoznać w rozprawie poprzedniej[5]).

§ 1. *Zadanie. Założenia.* Będziemy rozbierali przypadek Stokesa i Kundta, jako ten. który doświadczalnie bywał badany najczęściej i może uchodzić za najlepiej poznany. Wyobraźmy sobie dwa walce proste, spółosiowe; część przestrzeni, zawarta pomiędzy pobocznicami walców, ma być wypełniona cieczą badaną. Niechaj a oznacza promień wewnętrznego walca, b promień zewnętrznego. Niechaj promień dowolnej cząstki w płynie (np. M), liczony od osi, nazywa się r, prędkość liniowa tej cząstki niechaj będzie q, prędkość kątowa h. Oś wspólną walców obieramy za oś Oz, prowadzimy osi Ox i Oy dowolnie w prostopadłej do Oz płaszczyznie i przez Θ oznaczamy kąt, zawarty między kierunkami: r i Ox. Przypuszczamy, że walec zewnętrzny zostaje nieruchomy; wewnętrzny, przeciwnie. ma kręcić się dokoła swej osi z prędkością liniową s, stałą w czasie. Zadanie nasze polega na zbadaniu odkształcenia, które wytwarza się i utrzymuje. skutkiem takich okoliczności, w punkcie M cieczy.

Roztrząsając to zadanie, będziemy przypuszczali, że każda cząstka cieczy porusza się po kole. leżącem w płaszczyznie, prostopadłej do osi obrotu; cząstka n. p. M po kole o promieniu r. Mamy więc w cieczy ruch »dwuwymiarowy«. Będziemy przypuszczali również. że prędkość q jest zależna jedynie od r:

$$q = q(r)\ ;\ q(b) = 0\ ;\ q(a) = s \qquad (1)$$

[1]) Wiedemann's Annalen, Bd. XLV, p. 304. 1892.
[2]) Philosophical Magazine, (5), Vol. XLIV, p. 499. 1897.
[3]) Philosophical Magazine, (5), Vol. XLVIII, p. 485. 1899.
[4]) Physikalische Zeitschrift, Jahrg. II, Nr. 14. p. 213. 1901.
[5]) Rozprawy Wydz. mat. prz. Akad. Umiej. tom XLI (A), str. 223.

więc q nie zależy np. od Θ, nie zależy również od czasu t. W tem znaczeniu ruch roztrząsany możemy nazywać trwałym. Taki ruch stanowi oczywiście idealną granicę, do której ruch rzeczywisty cieczy może się zbliżać. Prędkość kątowa jest zatem

$$h = \frac{q}{r} = \mp \frac{d(\cdot)}{dt}; \tag{2}$$

lecz ani q ani r nie zależą od czasu, zatem i h nie zależy i mamy

$$\Theta = \mp ht, \tag{3}$$

licząc początek kąta Θ od chwili $t = 0$. Znak podwójny piszemy, uwzględniając możliwość dwojakiego kierunku obrotu walca, zatem dwojakiego kierunku ruchu cieczy względem osi Ox, Oy, Oz.

Oprócz założeń podanych, przyjmiemy dodatkowo jeszcze jedno a mianowicie: że ciecz jest nieściśliwa. Opuścimy również z uwagi działanie sił zewnętrznych, podobnych jak ciężkość. Będą to jednak tylko pomocnicze przypuszczenia, których rola w rozumowaniu będzie zgoła podrzędna.

§ 2. *Prędkość dokonywania się widocznego (pozornego) odkształcenia* [1]). Według założeń, składowa w prędkości cząstki M (t. j. ta, która przypada w kierunku Oz) jest zerem. Dwie inne składowe, równoległe do Ox i Oy, wynoszą

$$u = \pm q \sin \Theta; \tag{1a}$$

$$v = \mp q \cos \Theta. \tag{1b}$$

Znaki podwójne piszemy tu, jak i wszędzie poniżej, z powodu, przytoczonego poprzednio w § 1-ym i stale w takim porządku, jak w równaniach (2) i (3) owego artykułu.

Mamy

$$dr = \frac{x\,dx + y\,dy}{r}; \quad d\Theta = \frac{x\,dy - y\,dx}{r^2} \tag{2}$$

zatem o jakiejbądź $F(r, \Theta)$ możemy powiedzieć:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{x}{r}\frac{\partial F}{\partial r} - \frac{y}{r^2}\frac{\partial F}{\partial \Theta}; \tag{3a}$$

[1]) Uzasadnienie tej nazwy patrz w poprzedzającej rozprawie „O prawach tarcia wewnętrznego", wspomnianej we wstępie.

$$\frac{\partial F'}{\partial y} = \frac{y}{r}\frac{\partial F'}{\partial r} + \frac{x}{r^2}\frac{\partial F'}{\partial (\Theta)}. \tag{3b}$$

Z równań (3) i (1) otrzymujemy

$$e = \frac{\partial u}{\partial x} = \pm\left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right)\sin\Theta\cos\Theta \tag{4}$$

$$f = \frac{\partial v}{\partial y} = \mp\left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right)\sin\Theta\cos\Theta \tag{5}$$

$$c = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = \pm\left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right)(\sin^2\Theta - \cos^2\Theta) \tag{6}$$

Są to te z pomiędzy składowych prędkości dokonywania się widocznego (pozornego) odkształcenia, które będą nam potrzebne w dalszych rachunkach.

§ 3. *Składowe odkształcenia prawdziwego.* Obliczymy teraz składowe odkształcenia prawdziwego, określonego w poprzedniej naszej, dwukrotnie już powołanej rozprawie. Przypuśćmy, że składowe odkształcenia prawdziwego, utworzone względem osi *Ox, Oy, Oz*, wynoszą:

$$\varepsilon^*,\ \varphi^*,\ \psi^*,\ \alpha^*,\ \beta^*,\ \gamma^*. \tag{1}$$

Uważajmy teraz nowy układ osi, zbudowany jak następuje: nową oś Oz_1 prowadzimy zgodnie z dawną *Oz;* nową oś Ox_1 prowadzimy równolegle do kierunku *q*, nową oś Oy_1 równolegle do kierunku *r* w każdej chwili. Odkształcenie prawdziwe, odniesione do nowych osi, wyrazi się przez sześć nowych składowych, które oznaczmy:

$$\varepsilon'_{rr},\ \varphi'_{rr},\ \psi'_{rr},\ \alpha'_{rq},\ \beta'_{rq},\ \gamma'_{qr}. \tag{2}$$

Z pomiędzy tych wielkości tylko jedna, ostatnia, będzie nam potrzebna. Mamy znany wzór przejścia, ostatni w szeregu równań, łączących wielkości (2) z wielkościami (1), mianowicie:

$$\begin{aligned}\gamma'_{qr} = {} & 2\varepsilon^*\cos(x_1x)\cos(y_1x) + 2\varphi^*\cos(x_1y)\cos(y_1y) + 2\psi^*\cos(x_1z)\cos(y_1z) + \\ & + \alpha^*\{\cos(x_1y)\cos(y_1z) + \cos(y_1y)\cos(x_1z)\} + \\ & + \beta^*\{\cos(x_1z)\cos(y_1x) + \cos(y_1z)\cos(x_1x)\} + \\ & + \gamma^*\{\cos(x_1x)\cos(y_1y) + \cos(y_1x)\cos(x_1y)\}\end{aligned} \tag{3}$$

Jednakże, skutkiem wyboru osi,

$$(4a)\quad \cos(x_1 x) = \pm\sin\Theta \qquad \cos(y_1 x) = \cos\Theta \qquad \cos(z_1 x) = 0$$

$$(4b)\quad \cos(x_1 y) = \mp\cos\Theta \qquad \cos(y_1 y) = \sin\Theta \qquad \cos(z_1 y) = 0$$

$$(4c)\quad \cos(x_1 z) = 0 \qquad \cos(y_1 z) = 0 \qquad \cos(z_1 z) = 1,$$

równanie (3) przybiera więc postać

$$(5)\quad \gamma^*_{qr} = \pm 2(\varepsilon^* - \varphi^*)\sin\Theta\cos\Theta \pm \gamma^*(\sin^2\Theta - \cos^2\Theta).$$

§ 4. *Związek odkształcenia prawdziwego z pozornem.* Związek składowych odkształcenia prawdziwego ze składowemi prędkości pozornego odkształcenia możemy wyrazić zapomocą równań:

$$(1)\quad \varepsilon^* - \tfrac{1}{3}\Delta^* = K_{xx}\varepsilon^{-t:T} + \varepsilon^{-t:T}\int dt\,\varepsilon^{t:T}(e - \tfrac{1}{3}\omega)$$

$$(2)\quad \varphi^* - \tfrac{1}{3}\Delta^* = K_{yy}\varepsilon^{-t:T} + \varepsilon^{-t:T}\int dt\,\varepsilon^{t:T}(f - \tfrac{1}{3}\omega)$$

$$(3)\quad \gamma^* = K_{xy}\varepsilon^{-t:T} + \varepsilon^{-t:T}\int dt\,\varepsilon^{t:T}c,$$

w których K_{xx}, K_{yy}, K_{xy} oznaczają stałe, ε podstawę logarytmów naturalnych, T, jak dawniej, czas zluźniania, ω sumę $e + f + g$, nareszcie Δ^* sumę $\varepsilon^* + \varphi^* + \psi^*$. Istotnie, z równań (1), (2), (3), przy pomocy założenia uogólnionego prawa Hooke'a:

$$(4)\quad p_{xx} - p_o = -2n(\varepsilon^* - \tfrac{1}{3}\Delta^*) - k\Delta^*$$

$$(5)\quad p_{yy} - p_o = -2n(\varphi^* - \tfrac{1}{3}\Delta^*) - k\Delta^*$$

$$(6)\quad p_{xy} = -n\gamma^*, \text{ oraz}$$

$$(7)\quad p - p_o = -k\Delta^*$$

otrzymujemy natychmiast dawne równania dla $(p_{xx} - p)$, $(p_{yy} - p)$ i dla p_{xy}, przytoczone pod (17) i (18) w § 8-ym rozprawy poprzedniej, pod warunkiem oczywiście, że przyjmiemy w nich konieczny tutaj związek stałych ówczesnych: $k = h$.

Zaniedbując wyrazy, zależne od stałych K_{xx}, K_{yy}, K_{xy} i wstawiając (1), (2), (3) artykułu niniejszego do równania (5) artykułu poprzedzającego, otrzymujemy:

$$\gamma^*_{qr} = \pm 2\sin\Theta\cos\Theta\,\varepsilon^{-t:T}\int dt\,\varepsilon^{t:T}(e - f)$$

$$(8)\quad \pm(\sin^2\Theta - \cos^2\Theta)\varepsilon^{-t:T}\int dt\,\varepsilon^{t:T}c.$$

§ 5. *Dokończenie rachunku.* Do tego ostatniego równania wstawmy wartości składowych *e, f, c,* znalezione pod (4), (5), (6) w § 2.; pamiętajmy zarazem o wzorze (3) § 1-go. Otrzymujemy:

$$\gamma_{qr}^{\cdot} = \{(\sin^2\Theta - \cos^2\Theta)\,\varepsilon^{-t:T}\int dt\,\varepsilon^{t:T}(\sin^2 ht - \cos^2 ht)$$
$$\mp 4\sin\Theta\cos\Theta\,\varepsilon^{-t:T}\int dt\,\varepsilon^{t:T}\sin ht\cos ht\}\left|\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right| \quad (1)$$

Owóż

$$\int dt\varepsilon^{t:T}(\sin^2 ht - \cos^2 ht) = \frac{h\,T^2\,\varepsilon^{t:T}}{1+4h^2T^2}\left|\frac{\sin^2 ht - \cos^2 ht}{hT} - 4\sin ht\cos ht\right| \quad (2)$$

$$\int dt\,\varepsilon^{t:T}\sin ht\cos ht = \frac{hT^2\varepsilon^{t:T}}{1+4h^2T^2}\left|\frac{\sin ht\cos ht}{hT} - 1 + 2\sin^2 ht\right| \quad (3)$$

Wprowadziwszy (2) i (3) do (1), znajdujemy ostatecznie

$$\gamma_{qr}^{\cdot} = \frac{T}{1+4h^2T^2}\left(\frac{dq}{dr} - \frac{q}{r}\right). \quad (4)$$

Do tej właśnie składowej $\gamma_{qr}^{\cdot}$ prawdziwego odkształcenia musi być proporcyonalne, według teoryi F. E. Neumann'a, załamanie podwójne, obliczone na jednostkę długości, które dostrzegamy, gdy promień światła biegnie przez ciecz równolegle do osi *Oz*. Wnosimy z formuły (4), że załamanie podwójne zależy od trzech kategoryj czynników: 1) od kinematycznych warunków doświadczenia: np. od prędkości *h*, od natury funkcyi $q(r)$ i t. d. 2) od długości okresu zluźniania *T*. 3) od pewnego czysto optycznego spółczynnika, o którym a priori nie można powiedzieć nic stanowczego. Gdybyśmy nawet przypuścili, że ten spółczynnik optyczny nie jest dla rozmaitych ciał nadzwyczajnie rozmaity, lecz raczej z grubsza jednaki (a przypuszczenie podobne miałoby niejaką podstawę, jeśli wyłączymy całkiem szczególne przypadki), wówczas doszlibyśmy do wniosku, że załamanie podwójne cieczy, badane w jednakowych kinematycznych warunkach, zależy w pierwszym rzędzie od długości ich czasu zluźniania *T*. Jest to wniosek, którego już Maxwell domyślał się, a za nim i Kundt.

Wiemy skądinąd, że od tej samej długości czasu zluźniania w każdej cieczy zależy jej tarcie wewnętrzne; ale nie od niej wyłącznie. Natężenie tarcia wynika spółcześnie i z wpływu drugiego

czynnika, mianowicie z chwilowej, idealnej sztywności uważanego ciała, jak to wskazuje znany wzór Maxwella [(15) w § 8-ym pracy poprzedniej]. Nie mamy zatem podstawy do oczekiwania jakiegobądź prostego związku pomiędzy załamaniem podwójnem a tarciem wewnętrznem [1]; jak to zresztą doświadczenia Kundta, de Metza, Hilla w zupełności stwierdziły.

§ 6. *Powtórzenie rachunku Stokesa.* Wyraz kinematyczny $dq/dr - q/r$ ostatniego równania znajduje się już w rozprawie Kundta, wyżej wspomnianej. Ażeby go obliczyć, Kundt przyjął za punkt wyjścia analizę uważanego przypadku ruchu, podaną przez Stokesa na zasadzie zwykłych równań ruchu płynu lepkiego. Nasze, nieco ogólniejsze równania ruchu, przytoczone w rozprawie poprzedniej, nie mogą dać w tym razie innego wypadku niż równania zwykłe, skoro przypuszczamy, że ruch cieczy zbliża się coraz bardziej i bardziej do ruchu trwałego. Sprawdzamy to łatwo. W równaniach ruchu § 10. pracy poprzedniej przypuśćmy:

$$w = 0, X = 0, \omega = 0 \tag{1}$$

stosownie do założeń przyjętych. Mamy

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y}\right) =$$

$$= -\frac{\partial p}{\partial x} - \varepsilon^{-t/T}\left(\frac{\partial C_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial C_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial C_{zx}}{\partial z}\right) +$$

$$+ \varepsilon^{-t/T}\int dt\, \varepsilon^{t/T} n\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) \tag{2a}$$

i dwa podobne równania. Owóż tu wyrazy

$$\frac{\partial u}{\partial t} \text{ oraz } \varepsilon^{-t/T}\left(\frac{\partial C_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial C_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial C_{zx}}{\partial z}\right) \tag{3}$$

mają dążyć do zera. Wyraz $u\,\partial u/\partial x + v\partial u/\partial y$, według równań § 2., ma wartość

$$= -\frac{q^2 \cos(\cdot)}{r} \tag{4}$$

[1]) Zob. Schwedoff, Journal de Physique (2) Vol. VIII, p. 342. 1889. Rapports, présentés au Congrès International de Physique réuni à Paris en 1900, Vol. I, p. 479. 1900.

wyraz $\partial p/\partial x$ ma wartość $\partial p/\partial r$. cos Θ, nareszcie ostatni wyraz po prawej stronie (2a) ma wartość (jeżeli $\mu = n\,T$) następującą:

$$\pm\mu\left(\frac{d^2q}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dq}{dr}-\frac{q}{r^2}\right)\frac{\sin\Theta - hT\cos\Theta}{1+h^2T^2}. \tag{5}$$

Powracając zatem do równania (2a), widzimy, że: albo ruch cieczy nie może zbliżać się do ruchu trwałego, jako do granicy, albo też, jeśli się zbliża, musi dążyć zarazem coraz bardziej i bardziej do spełniania warunków:

$$-\rho\frac{q^2}{r}+\frac{\partial p}{\partial r}=0; \tag{6}$$

$$\frac{d^2q}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dq}{dr}-\frac{q}{r^2}=0, \tag{7}$$

które są właśnie równaniami Stokesa. Z równania (7), po scałkowaniu i podstawieniu warunków granicznych [(1) w § 1.], wypada

$$\frac{dq}{dr}-\frac{q}{r}=-\frac{2sab^2}{r^2(b^2-a^2)}; \tag{8}$$

$$h=\frac{sa(b^2-r^2)}{r^2(b^2-a^2)}. \tag{9}$$

§ 7. *Wzór ostateczny.* Wprowadzając zamiast s liczbę obrotów wewnętrznego walca na sekundę, powiedzmy N; pisząc, dla skrócenia,

$$\frac{4\pi a^2b^2}{r^2(b^2-a^2)}=A;\quad \frac{16\pi^2a^4(b^2-r^2)^2}{r^4(b^2-a^2)^2}=B, \tag{1}$$

tak iż A i B zależą tylko od wymiarów przyrządu i od wyboru miejsca obserwacyi; oznaczając przez R optyczny Neumann'owski spółczynnik, przez Δ załamanie podwójne, obliczone na jednostkę długości, mamy z formuły (4) § 5-go i z równań (8) i (9) § 6-go, ostatecznie:

$$\Delta=\frac{ANRT}{1+BN^2T^2}. \tag{2}$$

Stąd wnosimy, że stosunek Δ/N nie będzie ściśle stały, jak to często przypuszczali, w pierwszem przybliżeniu, eksperymentatorowie, lecz powinien się zmniejszać, gdy liczba N rośnie.

§ 8. *Porównanie z doświadczeniem.* Najdokładniejsze, jak się

wydaje, pomiary załamania podwójnego w cieczy odkształcanej wykonał i przytoczył w pracy, wyżej wspomnianej, K. Umlauf. Badania tego uczonego tyczyły się rozmaitych ciał; lecz z tablic otrzymanych wypadków można się łatwo przekonać, że szereg liczb, stosunkowo najbardziej prawidłowy, znaleziono, obserwując w t. zw. gumie tragantowej (Gummi Tragacanthae); sam też Umlauf wspomina wyraźnie (*l. c.*, p. 311), że doświadczenia, wykonane nad tem ciałem, przedsięwzięte zostały „w najpomyślniejszych stosunkowo warunkach". Bierzemy zatem na uwagę te doświadczenia, przed innemi (*l. c.*, p. 309, tablica Nr. 1.) Po wykonaniu próbnego oryentacyjnego rachunku, przyjęliśmy w tym przypadku

$$T = 0{,}0014 \text{ sekundy};$$

spółczynnik B obliczyliśmy z formuły (1) § 7-go, według danych, zawartych w rozprawie Umlaufa. Otrzymaliśmy, co następuje:

N	Δ	Δ/N	$\Delta(1+BN^2T^2)/N$
26,0	74.10^{-4}	285.10^{-6}	309.10^{-6}
36,6	97.	265.	309.
43,5	103.	237.	293.
54,0	114.	211.	288.
58,1	120.	207.	295.
65,2	132.	202.	309.

Widzimy, że wypadki tej seryi doświadczeń są zgodne zupełnie z formułą (2) § 7-go. Iloraz Δ/N zmniejsza się, gdy N wzrasta. Natomiast wyraz

$$\frac{\Delta}{N}(1+BN^2T^2),$$

który, według owej formuły, jest $= AR\,T$, pozostaje dość dokładnie stały, choć N rośnie. Trzeba zważyć, że temperatura cieczy nie mogła być, w niniejszych doświadczeniach, utrzymywana na dokładnie stałym poziomie, lecz wahała się w granicach od 15,2°C. do 15,7°C.; wpływ zaś temperatury na czas zluźniania T jest niewątpliwie ogromny.

Inne serye doświadczeń Umlaufa zdają się być mniej stosowne do użycia w rachunku równie, jak obecny, subtelnym. Przytaczamy jeszcze następujące dwie serye, tyczące się Collodium. Biorąc

$$T = 0{,}00219 \text{ sek.}$$

w przypadku tego ciała [1]), mamy seryą pierwszą (Umlauf, *l. c.*, p. 309), w której spółczynnik B jest ten sam, jak poprzednio:

N	Δ	Δ / N	$\Delta(1 + B N^2 T^2) / N$
25	320.10^{-4}	128.10^{-5}	$152{,}4.10^{-5}$
31	356.	118.	152,6.
35	387.	111.	152,5.

oraz seryą drugą (*l. c.*, p. 314), w której spółczynnik B jest zmieniony:

N	Δ	Δ / N	$\Delta(1 + B N^2 T^2) / N$
25	211.10^{-4}	844.10^{-6}	108.10^{-5}
32	232.	725.	106.
35	261.	746.	116.

Zgodność z formułą (2) § 7-go jest doskonała w seryi pierwszej, dość dobra w drugiej. Możemy porównać ze sobą te dwie serye, jak to już Umlauf uczynił (*l. c.*, p. 313). Przeciętna wartość wyrazów w ostatniej kolumnie wynosi $152.5.10^{-5}$ w seryi pierwszej, oraz 110.10^{-5} w drugiej; stosunek tych liczb jest = 1,387. Obliczając stosunek wartości, jakie miał w pierwszej seryi i w drugiej spółczynnik A lub też wyraz $a^2 / r^2 (b^2 - a^2)$, albowiem b była jednakowa, otrzymujemy 1,561; zgodność zatem nie jest dobra.

Wypadki spostrzeżeń de Metza nadają się jeszcze mniej do naszych rachunków, niż liczby Umlaufa. Przytaczamy jedną seryą, tyczącą się olejku rycynowego, w temperaturze 25° C. (de Metz, *l. c.*, p. 504). Biorąc

$$T = 0{,}0013 \text{ sek.},$$

otrzymujemy

N	Δ	Δ / N	$\Delta(1 + B N^2 T^2) / N$
6,90	47.10^{-3}	68.10^{-4}	69.10^{-4}
8,10	52.	64.	65.
8,33	53.	64.	64.
8,57	55.	64.	65.
8,82	57.	65.	65.

[1]) W tych dwóch seryach temperatura wahała się, w granicach około dwóch stopni, dokoła przeciętnej 16° C.

11,77	78.	66.	68.
12,00	79.	65.	67.
13,04	83.	64.	66.
13,64	82.	60.	62.
20,00	108.	54.	58.
20,83	113.	54.	58.
30,77	150.	49.	57.
35,71	175.	49.	60.
38,46	181.	47.	59.
41,66	194.	47.	61.
55,55	249.	45.	69.

Wahania w kolumnie ostatniej są znaczne, w przedostatniej wszakże widzimy opadanie wyraźne. Inne serye de Metza dają niepomyślne wyniki.

Niebezpieczną byłoby rzeczą chcieć przywiązywać znaczniejszą wagę do wartości liczbowych, uzyskanych na czas zluźniania kilku cieczy w artykule niniejszym. Jednakże, co do rzędu swojego, wartości te wydają się dość prawdopodobne.

O produktach odtlenienia heminy zapomocą jodowodoru i jodku fosforu oraz o budowie heminy i jej pochodnych.

Podali

M. Nencki i J. Zaleski.

Wniesiono na posiedz. Wydz. mat.-przyr. w d. 1 kwietnia 1901 r.

Jak wiadomo, Marchlewski i Schunck [1]) otrzymali przez ogrzanie pewnych pochodnych chlorofilu, a mianowicie filotaoniny z ługami nowy barwik czerwony, który nazwali filoporfiryną. Skład chemiczny tego ciała wspomnieni autorowie na zasadzie dokonanych analiz wyrażają wzorem $C_{16}H_{18}N_2O$, co wskazuje na blizkie pokrewieństwo jego z hematoporfiryną $C_{16}H_{18}N_2O_3$ otrzymaną przez Nenckiego i p. Sieber. Marchlewski i Schunck przypuszczają [2]), że stosunek wzajemny tych ciał może być analogiczny do stosunku n. p. purpuryny i oksyantrachinonu. W rzeczy samej wykazaliśmy w pracy drukowanej przed niedawnym czasem [3]), że hematoporfiryna zawiera dwa wodory dające się z łatwością zastąpić przez wodniki alkilowe, że więc można ją rozpatrywać jako dwuoksyfiloporfirynę.

Jeden z nas przed kilku laty [4]) wykazał, jak ogromne znaczenie w historyi rozwoju istot żyjących posiada pokrewieństwo genetyczne barwików liści i krwi. Wobec tego uważamy obecnie za jedno z ważniejszych zadań chemii fizyologicznej — przemianę jednego z tych barwików w drugi, dzięki czemu wzajemne po-

[1]) Ann. d. Chem. 284. 81 i 290. 306.

[2]) l. c.

[3]) Zeit. f. phys. Chem. 30. 428 (1900].

[4]) Berichte 29. 2877. (1896).

krewieństwo dowiedzionemby zostało bezpośrednio. Dwie drogi prowadzą do osiągnięcia tego celu: albo przez utlenienie filoporfiryny otrzymać jej produkt dwutlenowy, albo odwrotnie odtleniając hematoporfirynę przejść do filoporfiryny. Otrzymanie jednak filoporfiryny jest połączone z dużemi trudnościami, a przygotowanie większych jej ilości jest niewykonalne. Wobec tego stosunkowo łatwiejsze jest, choć również wymagające dużego nakładu pracy i materyału otrzymywanie hematoporfiryny wychodząc z heminy.

Już w poprzedniej, zaznaczonej powyżej pracy podaliśmy parę prób odtleniania hematoporfiryny, prób, które jednak nie dały pozytywnego rezultatu. Na jesieni zeszłego roku rozpoczęliśmy znowu nasze badania pod tym względem. Za punkt wyjścia posłużyła nam obserwacya już dawniej zrobiona [1]), że jeżeli do otrzymywania hematoporfiryny użyć kwasu octowego nasyconego jodowodorem, a nie bromowodorem, wówczas powstaje zamiast hematoporfiryny ciało niekrystaliczne zawierające jod. Dla otrzymania tego ciała okazał się praktycznym następujący sposób:

Do suchej kolbki wprowadzamy 5 gr. produktu surowego acetheminy [2]), następnie 75 gr. kwasu octowego krystalicznego i 75 gr. JH cięż. gat. 1·7 (albo co na jedno wynosi 45 cm^3 takiego kwasu jodowodorowego) Zawartość silnie kłócąc ogrzewamy na kąpieli wodnej. Hemina łatwo rozpuszcza się i po 10-ciu minutach ogrzewania ciecz przybiera bardzo ładną barwę czerwoną hematoporfiryny.

Kiedy cała ilość użytej heminy rozpuści się, wlewamy klarowny roztwór do nadmiaru wody, wtedy ciało zawierające jod strąca się natychmiast pod postacią osadu kłaczkowatego niekrystalicznego barwy czerwonej. Osad ten zbieramy na filtrze, przemywamy dokładnie wodą i po wysuszeniu na bibule rozpuszczamy w gorącym alkoholu metylowym. Roztwór na gorąco filtrujemy i podczas oziębiania się nasz związek zawierający jod wydziela się w ziarnach niekrystalicznych barwy czerwonej. Ciało to jest wolne od żelaza, roztwory jego mają barwę hematoporfiryny i widmo ich wykazuje identyczne pasma absorbcyjne. Nie udało nam się otrzymać połączeń krystalicznych tego ciała, lecz znaleźliśmy, że, jeśli powtórnie ogrzewać je na kąpieli wodnej z kwasem octowym kry-

[1]) M. Nencki i N. Sieber. Wiener Monatshefte. f. Chem. 9. 91 (1888).

[2]) Porówn. Zeit. f. phys. Chem. 30. 394 (1900).

stalicznym zawierającym jodowodór i dodawać jodku fosfonu, wówczas otrzymuje się niezawierający jodu związek krystaliczny, który daje z ługami i kwasami mineralnymi sole krystaliczne. Związek ten nazwiemy mezoporfiryną, ponieważ jak wykazały analizy elementarne skład jego odpowiada wzorowi $C_{16}H_{18}N_2O_2$; zajmuje więc on pośrednie miejsce pomiędzy filoporfiryną a hematoporfiryną.

Dla otrzymania mezoporfiryny okazało się o wiele korzystniejszem bezpośrednio wychodzić z heminy, zamiast przygotowywać uprzednio ciało zawierające jod. Możemy polecić następujący sposób postępowania:

Kwas dymiący jodowodorowy cięż. gat. 1·96 rozcieńczamy wodą w stosunku: 3 części kwasu na 1 część wody, wtedy otrzymuje się kwas cięż. gat. 1·73. Na 5 gr. produktu surowego acetheminy używamy 40 cm^3. takiego kwasu i 75 cm^3. kwasu octowego krystalicznego. Mieszaninę tę silnie kłócąc ogrzewamy na kąpieli wodnej. Zwykle po 10—15 minutach cała ilość użytej heminy jest rozpuszczona, wtedy zaczynamy dodawać jodku fosfonu w małych ilościach, nie przerywając ogrzewania i silnie kłócąc zawartość w kolbce. Pierwotna ciemno czerwona barwa cieczy robi się jaśniejszą, mniej więcej po upływie 15 minut jest jasno czerwona z odcieniem żółtawym w cienkich warstwach i podobna do koloru krwi arteryalnej. Reakcyę przerywamy, kiedy mała próba cieczy będąc zmieszana z równą objętością wody pozostaje klarowna i nie wytwarza się osad. Ilość zużytego PH_4J wynosi zwykle około 3 gr. Wtedy do kolbki dolewamy równą objętość wody i tę mieszaninę, przez filtr składany wprowadzamy do 1·5—2 litrów wody. Natychmiast powstaje osad czerwony, który zwiększa się po dodaniu ługu sodowego, jakiego używamy do zobojętnienia kwasów. Osad zbieramy na filtrze, przemywamy wodą, spłukujemy do szklanki, myjemy zapomocą dekantacyi wodą, powtórnie zbieramy na filtrze i przemywamy dopóki woda spływająca nie opalizuje całkiem lub przynajmniej bardzo mało z azotanem srebra. Osad po przemyciu przenosimy do gotującej się wody 1·5 litra i dodajemy taką ilość kwasu solnego, żeby roztwór zawierał około 2·5% HCl. Barwik rozpuszcza się prawie całkowicie w kwaśnym roztworze, stosunkowo niewielka część pozostaje nierozpuszczona. Roztwór zabarwiony na kolor fioletowo-czerwony przepuszczamy na gorąco przez filtr składany do szali porcelanowej i odparowujemy na kąpieli

wodnej, dopóki powierzchnia cieczy nie pokryje się warstwą krystaliczną mikroskopowych igiełek barwy brunatno-czerwonej. Przez 24 godziny pozostawiamy roztwór na chłodzie, poczem zbieramy kryształy na filtrze i przemywamy je 5% kwasem solnym, dopóki filtrat nie zacznie spływać prawie bezbarwny. Otrzymane kryształy mają sporą domieszkę ciemnych ziaren niekrystalicznych i dopiero po 3—4 krotnej krystalizacyi z gorącego 2·5% kwasu solnego otrzymuje się preparat zupełnie czysty, niezawierający jodu, żelaza i fosforu. Początkowo suszymy go na bibule do filtrowania, później w próżni nad SO_4H_2 i kawałkami NaOH do wagi stałej.

Analizy elementarne wypadły jak następuje:

0·2953 gr. substancyi dało 0·6825 gr. CO_2 i 0·1698 gr. $_2O$.
0·2164 „ „ „ 16·4 cm³ gazu N (przy 18·7° i 756 mm. nad 30% KOH).
0·3122 „ „ „ 0·1421 gr. Ag Cl.
0·2665 „ „ „ 0·6148 gr CO_2 i 0·1485 gr. H_2O.
0·2098 „ „ „ 16·6 cm³ N (19·7° i 741 mm.).
0·2449 „ „ „ 0·1120 gr. Ag. Cl.

Obliczenie teoretyczne wzoru $C_{16}H_{18}N_2O_2$. HCl

	C – 62·64%	H – 6·19	N – 9·13	Cl – 11·58
Znalezione	63·04	6·39	8·83	11·26
i	62·92	6·19	8·88	11·31

Dla otrzymania mezoporfiryny wolnej rozpuszczamy jej połączenie z kwasem solnym w małym nadmiarze 1% ługu sodowego lub potasowego i po przefiltrowaniu dodajemy kwasu octowego. Powstaje osad niekrystaliczny, duży na objętość, ciemno zabarwiony, który uporczywie zatrzymuje chlor. Sądząc z analiz elementarnych takiego preparatu jest on wodanem mezoporfiryny. Jeżeli ten osad jeszcze wilgotny przeniesiemy do gorącego alkoholu i przez krótki przeciąg czasu ogrzewamy, zmienia się on w drobniutki proszek krystaliczny. Kryształy tak drobne, że budowy ich pod mikroskopem rozpoznać nie można, bardzo silnie świecą w świetle spolaryzowanem, podczas filtrowania przechodzą w znacznej ilości przez pory najściślejszego papieru.

Preparat ten po zebraniu na filtrze, przemyciu alkoholem i wysuszeniu w próżni dał następujące liczby.

0·1497 gr. subst. dało 0·3921 gr. CO_2 i 0.0916 gr. H_2O.
0·2284 „ „ „ 20·4 cm³ N (15·5° i 765 mm).

Inny preparat identycznie przygotowany.

0·1959 gr. subst. dało 0·5092 gr. CO_2 i 0·1165 gr. H_2O.
0·2161 „ „ „ 18·8 cm³. N (17° i 754 mm).

Obliczenie wzoru $C_{16}H_{18}N_2O_2$

	C—71·11%	H—6·66	N—10·37
Znaleziono	71·43	6·79	10·54
i	70·89	6·61	10·03

Własności mezoporfiryny i hematoporfiryny są bardzo podobne do siebie. Mezoporfiryna nie topi się podczas ogrzania w kapilarach do 340°. W wodzie nie rozpuszcza się; jest nieco rozpuszczalna w alkoholu, w rozcieńczonych kwasach mineralnych; rozpuszczalność w kwasie solnym zmniejsza się w miarę zwiększania się koncentracyi kwasu. Roztwory alkaliczne mezoporfiryny mają barwę brunatno czerwoną, kwaśne — wyraźną czerwoną, podobną do roztworów hematoporfiryny, tylko w świetle z pewnym odcieniem ametystowo-fioletowym i z fluorescencyą czerwoną. Również forma kryształów chlorowodoru mezoporfiryny podobna do analogicznego związku hematoporfiryny; tylko kryształy drobniejsze i nawet przy powolnej krystalizacyi nigdy nie otrzymaliśmy dłuższych, gnących się igieł, jak się to dzieje z hematoporfiryną. Woda działa rozkładająco na kryształy obu tych soli.

Jeżeli do roztworu alkoholowego chlorowodoru mezoporfiryny dodawać takich samych roztworów alkoholowych octanów sodu, potasu lub amonu, osadzają się nieco większe kryształy; według wszelkiego prawdopodobieństwa jest to również mezoporfiryna wolna. Przynajmniej tak wypadły analizy elementarne jednego z preparatów otrzymanego działaniem octanu amonu. Przez bardzo powolną krystalizacyę otrzymywaliśmy duże kryształy rombowe barwy czerwonej, podobne do kryształów hematoidyny, znajdywanych w wysiękach krwi. Octany cynku, miedzi, ołowiu i srebra dają z roztworami chlorowodoru mezoporfiryny osady niekrystaliczne barwy czerwonej nierozpuszczalne w wodzie i alkoholu.

W badaniach widmowych mezoporfiryna i hematoporfiryna zachowują się zupełnie identycznie, zarówno w roztworach obojętnych, jak kwaśnych i alkalicznych, mianowicie wykazują na tych samych miejscach te same pasma absorbcyjne.

Mezoporfiryna według wszelkiego prawdopodobieństwa jest o wiele podatniejsza do wchodzenia w reakcye chemiczne,

czne, niż hematoporfiryna. Z rozcieńczonym kwasem azotnym powstaje połączenie krystaliczne, prawdopodobnie sól azotna. Przez powolne odparowywanie takiego roztworu otrzymują się duże kryształy czerwone odmiennej już budowy, widocznie produkt utlenienia mezoporfiryny. Mocny kwas azotny zmienia barwę roztworów na zieloną. Staraliśmy się otrzymać barwik zielony i znaleźliśmy, że najłatwiej tworzy się on przez utlenianie roztworów mezoporfiryny zakwaszonych kwasem solnym zapomocą nadtlenku wodoru. Mianowicie do takich roztworów dodajemy w małych porcyach mieszaninę składającą się ze 100 cm^3 HCl cięż. gat. 1·19 i 4 cm^3 H_2O_2 2%; barwa z jasno czerwonej zmienia się na ciemną z odcieniem purpurowo fioletowym, później staje się zieloną. Wówczas przerywamy dodawanie rozczynu utleniającego; ciecz w cieńszych warstwach powinna nawet mieć jeszcze odcień czerwonawy. Po upływie pewnego przeciągu czasu wydzielają się z roztworu drobne kryształy zielone w postaci krótkich igiełek. Dodanie nadmiaru H_2O_2 jak również ogrzanie roztworu powoduje mniej czyste strącenie się barwika, najczęściej w formie niekrystalicznej. Otrzymane kryształy po 24 godzinach zbieramy na filtrze, przemywamy 3% kwasem solnym i suszymy w pustce nad SO_4H_2 i kawałkami Na OH. Liczby otrzymane z analiz elementarnych są najbliższe wzoru $C_{16}H_{18}N_2O_3Cl_2$. Kryształy zielone rozpuszczają się z łatwością w ługach, następnie kwas strąca barwik zielony w formie niekrystalicznej; woda działa na nie rozkładająco. Według naszego przypuszczenia ciało to jest połączeniem jednochlorhematoporfiryny z kwasem solnym $= C_{16}H_{17}N_2O_3Cl$. HCl. Obecnie mieliśmy możność dokonania tylko pojedynczych spaleń elementarnych, oprócz tego preparaty nie były absolutnie czyste; dopiero więc później będziemy mogli dokładniej opisać i podać własności tego ciała.

W każdym razie główny nacisk w naszych badaniach zamierzamy zwrócić na doświadczenia, tyczące się odebrania jeszcze jednego atomu tlenu od mezoporfiryny; wobec tego, że przez otrzymanie tego ciała dokonaną została połowa naszego zadania w dojściu do filoporfiryny, mamy nadzieję, że nasz zamiar uwieńczy się pożądanym skutkiem.

Do podanych powyżej wskazówek o przygotowaniu mezoporfiryny dodać należy, że można równie dobrze, a nawet z pewną korzyścią, otrzymywać przy odtlenianiu heminy najprzód mezoporfirynę wolną i dopiero później jej połączenie z kwasem solnym. W tym

celu produkt odtlenienia po dokładnem wymyciu rozpuszczamy w słabym ługu sodowym i po przefiltrowaniu osadzamy kwasem octowym. Objętościowy osad po bardzo starannem odmyciu od kwasu i wysuszeniu na bibule przenosimy do 96% alkoholu i ogrzewamy na kąpieli wodnej. Podczas oziębienia wydziela się osad ziarnisty, niekrystaliczny, który zbieramy na filtrze. Gotujemy go następnie w wodzie zakwaszonej kwasem solnym i roztwór na gorąco filtrujemy. Przez oziębienie wydzielają się z niego kryształy względnie bardzo czyste, z których znowu można otrzymać mezoporfirynę wolną według tego, jak to podane powyżej.

Należy zaznaczyć, że wydatność mezoporfiryny nie jest znaczna. Jeżeli nawet reakcya przechodzi całkiem pomyślnie, otrzymuje się nie więcej jak 20% użytej ilości heminy. Współcześnie zawsze powstaje w mniejszej lub większej mierze ciało niekrystaliczne, koloru brunatno czerwonego. Przez ogrzewanie krótsze lub przez dodanie mniejszych ilości PH_4J otrzymuje się zawsze produkt zawierający jod, co wskazuje, że reakcya doszła tylko do pierwszej swojej fazy. Odwrotnie ogrzewanie przez dłuższy przeciąg czasu i dodawanie większych ilości PH_4J powoduje tworzenie się ciała lotnego z parami wody nie zawierającego już wcale tlenu. Powiemy o niem poniżej. Bardzo duży wpływ na przebieg reakcyi ma koncentracya kwasu jodowodorowego. Więc już podczas użycia kwasu cięż. gat. 1·7 (nabywanego od Kahlbauma) wydajność mezoporfiryny jest zawsze bardzo niewielka. Stosując natomiast kwas cięż. gat. 1·96 otrzymujemy jako jedyny produkt odtleniania heminy tylko co wspomniane ciało lotne. Powtarzając wielokrotnie te doświadczenia i zmieniając sosunki ilościowe heminy, kwasów octowego i jodowodorowego, a także jodku fosfonu, możemy polecić następujący przepis otrzymania tego ciała, jako dający najlepsze względnie rezultaty.

Pięć gr. acetheminy, 100 gr. kwasu octowego krystalicznego i 100 gr. JH cięż. gat. 1·96 ogrzewamy na kąpieli wodnej; po rozpuszczeniu się heminy dodajemy stopniowo w małych ilościach 8—9 gr. PH_4J, silnie kłócąc zawartość w kolbce. W tych warunkach prowadzenia reakcyi ciecz od samego początku nie barwi się na ładny kolor czerwony mezoporfiryny, tylko przybiera odcień brunatny, który następnie przechodzi na żółty. Po półgodzinnem mniej więcej ogrzewaniu wylewamy zawartość z kolbki do 4—5 krotnej objętości wody; roztwór zabarwiony na słabo żółto pozostaje prze-

źroczysty. Umieszczamy go w dużej kolbie, połączonej z oziębiaczem i zaopatrzonej w niewielki oddzielacz. Przez ten ostatni nalewamy odpowiednią ilość ługu sodowego, któraby mogła zobojętnić wszystek JH i większą część kwasu octowego, zamykamy kran i zawartość gotujemy. W pierwszych porcyach destylatu przechodzi substancya lotna, w postaci oleju bezbarwnego, utrzymującego się na powierzchni wody, mającego zapach specyalny, coś pośredniego pomiędzy skatolem i naftaliną, zapach jednak nie tak silny i przenikający. Ciało to bardzo szybko rozkłada się na powietrzu, więc jeszcze nie byliśmy w stanie otrzymać je w większych ilościach i analizować jako takie; powiodło się nam tylko przygotować niektóre sole i oznaczyć ich skład i ważniejsze własności. Otrzymany olej rozpuszcza się nieco w wodzie. Taki roztwór zabarwia kawałek drzewa sosnowego zwilżonego kwasem solnym na kolor wyraźnie czerwony, co jest dowodem, że to ciało należy do grupy pyrrolu. Na zasadzie pewnych względów, które wyłożymy poniżej, zwać je będziemy hemopyrrolem.

Roztwór tego ciała w wodzie daje z roztworem sublimatu sól podwójną rtęci pod postacią białego osadu niekrystalicznego, który rozpuszcza się w alkoholu, natomiast w wodzie jest zupełnie nierozpuszczalny. Otrzymany związek rtęciowy dokładnie przemyliśmy wodą dla usunięcia sublimatu, suszyliśmy na bibule; później w pustce nad SO_4H_2 do wagi stałej. Ponieważ substancya po wysuszeniu nie rozpuszcza się całkowicie w wodnym kwasie solnym, lecz pozostawia niewielki osad niekrystaliczny koloru brunatnego, przeto dla oznaczenia ilościowego rtęci rozpuszczono ściśle odważoną ilość substancyi w 96% alkoholu zakwaszonym kwasem solnym. Do przeźroczystego roztworu dodano oziębionego do 0° wodnego roztworu siarkowodoru. Strącony siarek rtęci zebrano na filtrze, przemywano zimną wodą, później alkoholem, suszono w 105°. Do spaleń elementarnych na C i H używano dwuchromianu ołowiu. Chlor oznaczano w oddzielnej porcyi metodą Cariusa. Analizy elementarne wykazały skład tego związku odpowiadający wzorowi $(C_8H_{12}N)_2Hg(HgCl_2)_4$.

Mianowicie

0·2950 gr. subst. dało 0·1373 gr. CO_2 i 0·0457 gr. H_2O.
0·3342 „ „ „ 5·95 cm³ N (19·9° i 747 mm).
0·3048 „ „ „ 0·2278 gr. Ag Cl.
0·2296 „ „ „ 0·1753 gr. Hg S.

Obliczenie wzoru: $C_{16} H_{24} N_2 Cl_8 Hg_5$

	C – 12·56%	H – 1·57	N – 1·83	Cl – 18·68	Hg – 65·44
Znalezione	12·72	1·72	2·01	18·48	65·85

Substancya, będąc ogrzana w kapilarze ssycha się w 70°; w wyższej temperaturze ciemnieje. Około 90° spostrzegać się daje błyszcząca ciemna kropla, chociaż cała ilość użytej substancyi nie jest wyraźnie stopiona; widocznie w tej temperaturze sól rozkłada się.

Hemopyrrol daje także połączenie krystaliczne z kwasem pikrynowym. Najłatwiej otrzymać je w następujący sposób. Ponieważ hemopyrrol jest lotny i przechodzi już do zbiornika z pierwszą kroplą wody, przeto destylacyę prowadzimy dopóty, dopóki w wodzie odpędzanej nie rozpuści się olej, jaki przeszedł z samego początku, i zaledwie niewielka ilość drobnych kropel pływa po powierzchni. Do destylatu dolewamy gorącego roztworu nasyconego kwasu pikrynowego i oziębiamy w śniegu. Wkrótce zaczyna wydzielać się połączenie pikrynowe pod postacią igiełek lub sześciościennych listków barwy żółtej. Próbowaliśmy po zebraniu na filtrze i wysuszeniu na bibule przekrystalizować je z wody gorącej; lecz podczas gotowania w wodzie rozkłada się ono całkowicie Powiodła się natomiast krystalizacya z gorącego benzolu. Preparat suszono w próżni nad $SO_4 H_2$ do wagi stałej. Analizy elementarne wykazały skład odpowiadający wzorowi: $C_8 H_{13} N. C_6 H_2 (NO_2)_3. OH$.

Mianowicie

0·2475 gr. subst. dało 0·4322 gr. CO_2 i 0·1118 gr. $H_2 O$.

0·2585 gr. subst. dało 35·0 cm^3 N (16°; 771 mm).

Obliczenie wzoru: $C_{14} H_{16} N_4 O_7$.

	C – 47·73%	H – 4·55%	N – 15·72
Znalezione	47·62	5·01	16·10

Podczas ogrzania w kapilarach połączenie pikrynowe topi się w 108°; rozkład z wybuchem następuje około 125°.

Na zasadzie analiz tych dwu soli możemy wyrazić skład hemopyrrolu wzorem $C_8 H_{13} N$. Ciało rozpuszczalne w kwasach mineralnych, nierozpuszczalne w kwasie octowym. Soli krystalicznych z kwasami nie udało nam się otrzymać. Podane powyżej własności przemawiają za tem, że ciało należy do grupy pyrrolu; skład soli rtęciowej wskazuje, że ono zawiera jeden wodór imidowy, dający się zastąpić przez metal.

Hemopyrrol na powietrzu zabarwia się czerwono. W roztworze daje się stwierdzić obecność urobiliny. Fakt ten objaśnia przyczynę urobilinuryi, podczas większych wysięków krwi. Już po dwu dniach pozostawania na powietrzu w temperaturze pokojowej roztwór wodny hemopyrrolu zawiera urobilinę. Mianowicie jeśli do takiego roztworu różowo zabarwionego dodać amoniaku, przybiera on barwę żółtą. a także mętnieje, o ile znajduje się w nim hemopyrrol niezmieniony. Dodanie nieznacznych ilości roztworu cynku zmienia barwę żółtą na ładną różową z wyraźną fluorescencyą zieloną. Badając widmo otrzymaliśmy takie same pasma absorbcyi, jakie daje urobilina, otrzymana z bilirubiny.

Hemopyrrol, wprowadzony do ustroju zwierzęcego, wydziela się. jak to można było przewidzieć, w postaci urobiliny. Królik, samiec, 2·2 kilo wagi, zupełnie zdrowy, którego mocz przez 4 dni przed doświadczeniem codziennie był badany co do obecności indykanu i urobiliny i zawsze z negatywnym rezultatem, otrzymał wkrótce po opróżnieniu pęcherza moczowego pod skórę około 0·05 gr. hemopyrrolu w 40 cm^3 wody. Mocz wzięty zapomocą kateteru w 3 godziny później zawierał już urobilinę. Główna jej ilość wydzieliła się pomiędzy 3—10 godziną; zupełnie zaś znikła dopiero po upływie 46 godzin.

Wiadomo, że przy wszelkich wysiękach krwi większych i mniejszych nawet wydziela się w moczu urobilina. Pochodzenie jej należy objaśniać rozkładem barwika krwi i taką urobilinuryę (hematogenetyczną) odróżniać od pochodzącej od barwika żółci (urobilinurya hepatogenetyczna). Plamy na ciele czerwone, następnie niebieskie i zielone, jakie występują po niewielkich powierzchownych wysiękach krwi, znane powszechnie pod nazwą siniaków, są kolejnemi stadyami powolnego rozkładu barwika krwi. Obecnie otrzymać je możemy poza organizmem, zapomocą reakcyj chemicznych: utleniania i odtleniania naprzemian. Godnem uwagi jest, że odtlenienie barwika krwi w ustroju zwierzęcym prowadzi widocznie aż do utworzenia się hemopyrrolu. substancyi twórczej urobiliny. Zamierzamy wkrótce bliżej zbadać działanie fizyologiczne hemopyrrolu; jak z dotychczasowych doświadczeń można było zauważyć, jest on nieco trujący. W moczu królików. którym wstrzykiwano hemopyrrol, nie znajdywaliśmy indykanu.

Przy dłuższem, parotygodniowem pozostawaniu hemopyrrolu na powietrzu powstaje prawdopodobnie dzięki dalszemu utlenianiu

się urobiliny barwik fioletowy. wykazujący pasma absorbcyi identyczne z urobiliną. jednak nie fluoryzujący po dodaniu amoniakalnego roztworu cynku.

Urobilina. właściwie hydrobilirubina. otrzymywana z bilirubiny zapomocą odtlenienia amalgamatem sodu. przedstawia się na zasadzie analiz Maly'ego [1]) wzorem $C_{32} H_{40} N_4 O_7$. Własności takiej urobiliny są pod każdym względem bardzo podobne do własności urobiliny. otrzymywanej z barwika krwi; obydwa te ciała według wszelkiego prawdopodobieństwa są izomerami. Kiedy więc urobilina powstaje z hemopyrrolu dla utworzenia jednej cząsteczki urobiliny potrzebne są cztery cząsteczki hemopyrrolu; współcześnie absorbowanym zostaje tlen i odchodzi woda według równania:

$$4\ (C_8 H_{13} N) + O_{13} = C_{32} H_{40} N_4 O_7 + 6\ H_2 O.$$

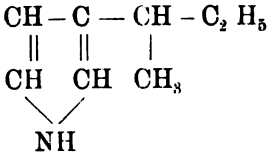
Hemina zapomocą bromowodoru rozkłada się prawie ilościowo na dwie cząsteczki hematoporfiryny; następnie wszystkie porfiryny zarówno hemato jak mezo i filo mogą przedstawiać połączenie dwu cząsteczek hemopyrrolu. Gdyby więc ilość hemopyrrolu. otrzymywanego z heminy, wynosiła więcej niż 50%. mielibyśmy dowód bezpośredni, że hemina jest zbudowana z połączenia czterech cząsteczek hemopyrrolu Jeszcze ta okoliczność przemawia za przyjęciem takiego przypuszczenia. że reakcya odtlenienia heminy zapomocą JH i $PH_4 J$ wobec zachowania wyżej podanych stosunków przechodzi bardzo gładko i po oddestylowaniu hemopyrrolu nie znaleźliśmy w kolbie żadnego innego produktu. Chcieliśmy jednak przekonać się o tem bezpośrednio; w tym celu odtlenialiśmy pewne odważone ilości acetheminy zapomocą JH i $PH_4 J$. następnie destylowaliśmy je z roztworów słabo kwaśnych, czasami słabo alkalicznych dopóty, dopóki sublimat dawał jeszcze zmętnienie. Następnie w ściśle zmierzonej części destylatu osadzaliśmy hemopyrrol i ważyliśmy osad po poprzedniem wysuszeniu. Ze słabo kwaśnych roztworów otrzymaliśmy względnie więcej, mianowicie 32% ilości oczekiwanej teoretycznie; podczas gdy w razie przesycenia roztworu ługiem otrzymywało się ceteris paribus zaledwie 20 – 25%. Zapomocą więc tych doświadczeń nie mogliśmy stwierdzić naszego przypuszczenia. Prawdopodobnie, podczas gotowania, a szczególniej roztworów alkalicznych, znaczna część hemopyrrolu rozkłada się. Po oddestylowaniu hemopyrrolu zawartość w kolbie zostając na powie-

[1]) Ann. d. Chem. 163.77—95 (1872) i Maly's J. A. z 1872. r. 232.

trzu coraz więcej ciemnieje i na powierzchni cieczy wytwarza się w niewielkiej ilości ciało smoliste, niekrystaliczne, z odcieniem zielonawym. Za przypuszczeniem, że hemina składa się z czterech cząsteczek hemopyrrolu, przemawiają także doświadczenia W. Küster'a[1]), który utleniając hematynę zapomocą kwasu chromnego otrzymał więcej niż 50% kwasów hematynowych.

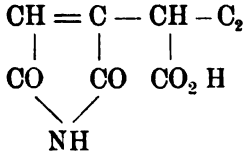
Warunkując, że nasze przypuszczenie zostanie w przyszłości potwierdzone, możemy obecnie nakreślić przypuszczalną budowę chemiczną heminy i porfiryn, zaznaczając ważniejsze punkty wyjścia późniejszych badań. Hemopyrrol może być albo sześciowodorem indolu, albo grupa $C_4 H_9$ łączy się w jakikolwiek bądź sposób z jądrem pyrrolu n. p. tworzy butyl albo metylpropylpyrrol. Mając na względzie pierwsze z zaznaczonych przypuszczeń, próbowaliśmy przemienić hemopyrrol zapomocą słabego utleniania na indol. Nie otrzymaliśmy rezultatu pozytywnego; nie powiodło się nam wykazać nawet śladów indolu przez stosowanie octanów srebra lub rtęci, jak to używał Tafel[2]), odejmując wodory od piperydyny i czterohydrochinoliny. Oczywiście otrzymany przez nas hemopyrrol powinien stać w blizkim związku z kwasami hematynowymi Küster'a. Wychodząc więc z całkiem innego punktu widzenia, doszliśmy do tegosamego wniosku, co Küster[3]), że kwasy hematynowe powstają przez utlenienie jądra pyrrolu.

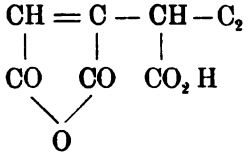
Pozostaje pytanie, który mianowicie atom wodoru w jądrze pyrrolu zamieszczony jest przez pozostałą resztę. Kölle[4]) odtleniał kwas trzyzasadowy Küster'a $C_8 H_8 O_5$ zapomocą JH i otrzymał kwas $C_8 H_{12} O_6$. Ciało to wykazało ten sam punkt topliwości i pewne cechy identyczne z kwasem etyltrzykarballylowym otrzymanym syntetycznie przez Auwers'a, Köbner'a i Meyenburg'a[5]) Wobec tego należałoby hemopyrrol przedstawiać zapomocą następującego wzoru:



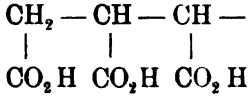
[1]) Ann. d. Chem. 315. 177 (1901).
[2]) Berichte 25. 1620 (1892).
[3]) Ann. d. Chem. 315. 186 (1901).
[4]) Rozprawa. Tübingen. 1898.
[5]) Berichte 24. 310 i 2897 (1891).

Przy utlenianiu hemopyrrolu na kwas Küster'a wzoru $C_8 H_9 NO_4$, metyl w łańcuchu bocznym byłby utleniony na karboksyl.

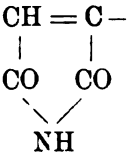
1)  = imid cząstkowy kwasu etylakonitowego = kwas Küster'a $C_8 H_9 NO_4$.

2)  = bezwodnik cząstkowy kwasu etylakonitowego = kwas Küster'a $C_8 H_8 O_5$

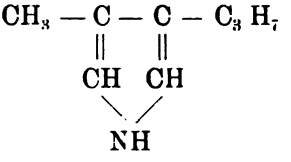
Z tego ostatniego połączenia przez odtlenienie otrzymujemy

3)  = kwas etyltrzykarballylowy Auwers'a.

Przez oddzielenie się kwasu węglowego imid wzoru $C_8 H_9 NO_4$ przechodzi na imid kwasu propylmaleinowego.



Küster natomiast sądzi [1]) że ten imid jest identyczny z imidem kwasu metyletylmaleinowego, znalezionym przez Fittig'a. W takim razie, ponieważ wszelkie pomieszczenie atomów w cząsteczce należy wyłączyć, należałoby rozpatrywać hemopyrrol, jako metylpropylpyrrol i przedstawić go wzorem.

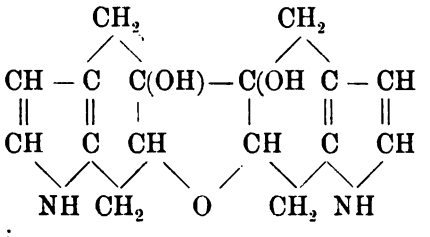


Nie ulega wątpliwości, że będzie można w prędkiej przyszłości rozstrzygnąć kwestyę, który z tych dwu wzorów należy przypisywać hemopyrrolowi. Zależnie od tego będziemy w ten lub inny

[1]) l. c. 215.

sposób przedstawiać budowę bilirubiny i trzech znanych dotychczas porfiryn. Więc jeżeli hemopyrrol jest izobutylpyrrolem, wtedy porfiryny jako połączenie dwu cząsteczek hemopyrrolu wyrażą się zapomocą wzorów:

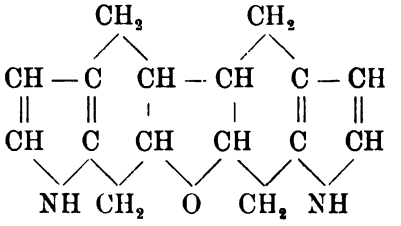
1)



hematoporfiryna = $C_{16} H_{18} N_2 O_3$

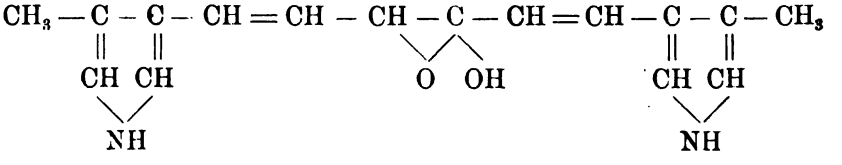
i

2)



filoporfiryna = $C_{16} H_{18} N_2 O$

W każdym razie obecnie nie znając dokładnie produktów rozkładu porfiryn, nie możemy wyłączać możliwości wyprowadzania tych ciał od metylpropylpyrrolu. Nawet mamy pewne dane, żeby przypuszczać istnienie metylpyrrolu w organizmie. Porfiryny według wszelkiego prawdopodobieństwa tworzą się z jakiegoś produktu podczas rozkładu białka (z grupy chromogennej). Jeden z nas otrzymał pomiędzy tymi produktami rozkładu białka indol, skatol i kwas skatoloctowy i wykazał wzajemne pokrewieństwo barwików krwi, żółci i melanin zwierzęcych, jak również stosunek ich do indolu [1]). Spróbujmy np. wyrazić mezoporfirynę następującym wzorem

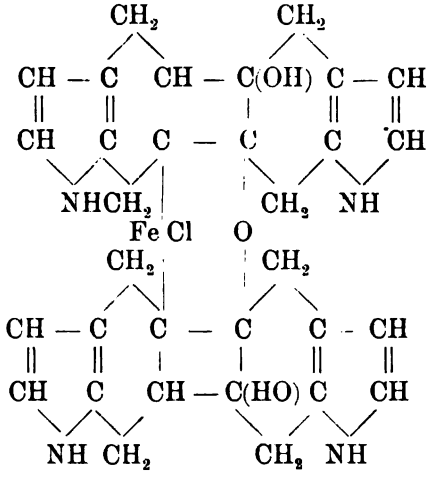


Teraz bardzo łatwo możemy wyobrazić sobie powstanie skatolu i kwasu skatoloctowego przez utworzenie się pierścienia zamkniętego obok odczepienia jednej z grup pyrrolu. Również przypuszczać mo-

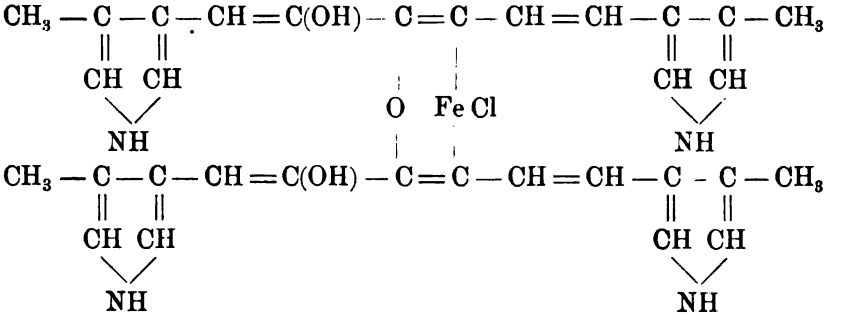
[1]) Berichte. 28. 567 (1895).

żna, że porfiryny przedstawiają połączenie z jednej strony cząsteczki butylpyrrolu, z drugiej metylpropylpyrrolu. W takim razie musiałaby istnieć duża ilość izomerów; na bilirubinie i hematoporfirynie mamy przykład podobnej izomeryi.

Hemina pod wpływem kwasu octowego krystalicznego nasyconego bromowodorem rozkłada się na dwie cząsteczki hematoporfiryny przybierając wodę i odczepiając żelazo. Wobec tego bardzo prawdopodobne jest, iż żelazo łączy w heminie dwie cząsteczki porfiryny. Następnie atomy tlenu w heminie nie należą do typu tlenów aldehydowych lub ketonowych; dwa z pomiędzy nich, jak to wykazaliśmy w poprzedniej pracy, są tleny hydroksylowe. Wzór więc heminy, zależnie od tego czy hemopyrrol będziemy rozpatrywać jako butylpyrrol, czy też metylpropylpyrrol, możemy napisać w następujący sposób.



lub



Poprzednio na zasadzie analiz elementarnych obliczyliśmy wzór heminy jako mający skład: $C_{32}\ H_{31}\ N_4\ O_3\ Cl\ Fe$. Przedstawione obecnie wzory budowy zawierają o jeden atom wodoru więcej. Poprawki, jakie należałoby wobec tego wprowadzić do poprzednich obliczeń, nie przekraczają granic możliwych błędów analizy, dzięki dużej wadze cząsteczkowej heminy. Już poprzednio wykazaliśmy, że hemina nie jest solą chlorowodorową hematyny, lecz według wszelkiego prawdopodobieństwa chlor związany jest z żelazem i przez traktowanie heminy ługami zostaje zastąpionym przez hydroksyl. W każdym razie jeszcze nie jest wyłączoną możliwość, że żelazo łączy nie dwa atomy węgla, lecz dwa azoty, należące do różnych cząsteczek porfiryny. Przy acetheminie należy przyjąć, że acetyl zamieszcza jeden z wodorów imidowych.

W poprzedniej naszej pracy [1]) zaznaczyliśmy z jaką łatwością hematoporfiryna, oddając wodę, wytwarza bezwodne układy cząsteczkowe. Znalezienie hemopyrrolu jako substancyi zasadniczej, ułatwia w znacznej mierze objaśnienie budowy tych ciał. Nie wątpimy, że działaniem JH i PH_4J w kwasie octowym zostanie otrzymany także i hemopyrrol z filoporfiryny. Zamierzamy zająć się wkrótce zbadaniem działania tych odczynników na bilirubinę, melaniny zwierzęce, a przedewszystkiem na proteinochromogenę respective na jej związki bromowe i chlorowe.

[1]) Zeit. f. physiol. Chem. 30. 431 (1900).

Petersburg, w marcu 1901.

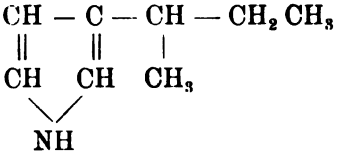
Przemiana filocyaniny w hemopyrrol i urobilinę.

Przez

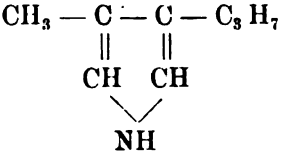
L. Marchlewskiego i M. Nenckiego.

Rzecz wniesiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. dnia 1. czerwca 1901. r.

Jak wykazał jeden z nas (M. N.) wspólnie z p. Zaleskim [1]) hematoporfiryna lub hemina przemieniają się pod wpływem jodowodoru w obecności jodku fosfonowego w nowe ciało wolne od tlenu, którego skład odpowiada wzorowi $C_8 H_{13} N$, dające podczas utlenienia urobilinę i które nazwano hemopyrrolem. Związek ten jest najprawdopodobniej izobutylopyrrolem



lub metylopropylopyrrolem



Stwierdzenie tego faktu umożliwiło wyprowadzenie pierwszych wzorów konstytucyjnych hematoporfiryny i heminy, wzorów, od-

[1]) Sprawozdania Akademii Umiejętości 1901.

zwierciadlających chemiczne zachowanie się tych ciał i harmonizujące z wynikami badań Küstera nad produktami utlenienia hematoporfiryny. Rezultat ten miał doniosłe znaczenie jeszcze dla innego działu chemii fizyologicznej, niemniej ważnego, mianowicie dla chemii chlorofilu. Jak bowiem wykazał [1]) drugi z nas (L. M.) wspólnie z p. E. Schunckem, a później z p. C. A. Schunckem [2]) hematoporfiryna i filoporfiryna są ciałami blizko spokrewnionemi, poglądy więc na konstytucyę hematoporfiryny muszą też być zastosowalne do filoporfiryny. Dalszym wnioskiem był ten, że jeżeli twierdzenie co do pokrewieństwa hematopofiryny i fiiloporfiryny, wysnute głównie na zasadzie wyników studyów fizycznych nad temi ciałami, jest słuszne, w takim razie oba ciała muszą pochodzić od jakiegoś wspólnego rdzenia, który należało oznaczyć. Dawniejsze doświadczenia pod tym względem dały ciekawy lecz niezupełnie jednoznaczny wynik; przez suchą destylacyę jak również destylacyę z pyłem cynkowym hematoporfiryna lub filoporfiryna dały pyrrol względnie jego pochodne, lecz reakcye tego rodzaju, ze względu na gwałtowny ich charakter, do zbyt daleko idących wniosków się nie nadawały. Inaczej rzecz się mogła przedstawiać, gdyby się udało otrzymać hemopyrrol przez redukcyę filoporfiryny pod wpływem jodowodoru i jodku fosfonowego, a więc zapomocą reakcyi wykluczającej wpływy uboczne, jak przekształcenia międzycząsteczkowe i t. d. Nie mając dostatecznych ilości filoporfiryny poddaliśmy w ten sposób redukcyi jedno z jej ciał macierzystych, mianowicie filocyaninę, pod postacią podwójnej jej soli z octanem miedziowym. Podobnie jak filocyanina tak i wspomniane podwójne jej połączenie miedziowe ulega łatwo redukcyi w roztworze kwasu octowego pod wpływem pyłku cynkowego, a okoliczność tę można było uważać za dobrą wróżbę dla mających się wykonać doświadczeń redukcyjnych z jodowodorem. Nadzieje nasze ziściły się: octan miedziowo-filocyaninowy dał z łatwością hemopyrrol, który można było identyfikować na podstawie analizy podwójnej jego soli z chlorkiem rtęciowym, i utlenieniu na urobilinę.

Octan miedziowo-filocyaninowy otrzymano według metody w zasadzie identycznej z metodą użytą poraz pierwszy przez E. Schuncka. Filocyaninę zaś do tego celu użytą otrzymano nową

[1]) Proc. Royal Society 59, 233. (1896).

[2]) Rocznik Akadem. Umiejętności 1900, str. 263.

metodą, polegającą na rozkładalności pod wpływem kwasów podwójnego jej połączenia z cynkiem i kwasem węglowym, która ma być opisaną później.

Redukcyę wykonano jak następuje: Dwa gramy octanu miedziowo-filocyaninowego ogrzano na kąpieli wodnej z 35 g. jodowodorowego kwasu o cięż. wł. 1·96 i 35 g. octu lodowego. Po 15 minutach, do otrzymanego roztworu dodawano stopniowo małymi kawałkami jodku fosfonowego. Po 30 minutach, gdy zużyto już 8 g. jodku fosfonowego, próbka płynu dawała z wodą żółtawy, kłaczkowaty osad. Gdy po dodaniu dalszych 4 g. jodku fosfonowego, w ciągu następnych 15 minut ilość tego osadu nie ulegała zmiejszeniu, reakcyę uważano za ukończoną, a płyn zadano czterokrotną objętością wody. Ogółem użyto więc 14 g. jodku fosfonowego. Utworzony osad bezkształtny odsączono, a przesącz rozdzielono na dwie części. Jedną część przesycono wodorotlenkiem sodowym i destylowano. Już pierwsze krople destylatu zawierały mało zabarwione krople oleiste o charakterystycznym zapachu hemopyrrolu, a płyn dawał z roztworem chlorku rtęciowego biały strąt — odczyn charakteryzujący hemopyrrol. Destylacyę przerwano, gdy próbka nie dawała już wspomnianego odczynu. Całą ciecz przekroploną po przefiltrowaniu zadano następnie nadmiarem roztworu chlorku rtęciowego, otrzymany biały osad dokładnie przemyto wodą, wysuszono naprzód na powietrzu, a następnie w próżni nad kwasem siarkowym. Otrzymano w ten sposób 0·262 g. Oznaczenie rtęci w tem ciele dało wynik następujący:

0·2436 g. dało 0·1845 g. HgS czyli 65·29% Hg.
Ciało zaś $(C_8 H_{12} N)_2 Hg (HgCl_2)_4$ wymaga 65·44% Hg.

Drugą część wyżej wspomnianego przesączu zużyto do otrzymania urobiliny. Przesycono ją również wodorotlenkiem sodowym i destylowano. I w tym przypadku otrzymano kilka kropel oleistych w płynie przekroplonym, a trzaska sosnowa zwilżona kwasem solnym zabarwiała się pod jego wpływem na czerwono. Pod wpływem tlenu powietrza płyn przekroplony począł się niebawem zabarwiać na różowo, a po trzech dziennym staniu w otwartem naczyniu na powietrzu dał mały osad czerwony, który odsączono, rozpuszczono w alkoholowym roztworze amoniaku i zadano alkohol.-amoniak. roztworem chlorku cynkowego. W ten sposób otrzymano płyn z charakterystyczną zieloną fluorescencyą, wywołujący w widmie

ciągłem smugi pomiędzy liniami b i F. Pragnąc otrzymać możliwie dużą ilość barwika, pozostawiliśmy przesącz od pierwszej części otrzymanego czerwonego ciała przez dni 8 w zetknięciu z powietrzem. Utworzony po tym czasie czerwony osad rozpuszczono w alkoholu i jedną część roztworu zakwaszono kwasem solnym, a drugą zadano amoniakiem i roztworem alkohol.-amoniak. chlorku cynkowego. Alkaliczny, początkowo żółty płyn otrzymał po zadaniu mieszaniną cynkową barwą różową i zieloną fluorescencyę. Widma absorbcyjne zarówno kwaśnego roztworu, jak też zawierającego cynk, okazały się zupełnie identyczne z widmami odpowiednich roztworów urobiliny, otrzymanej zwykłym sposobem z bilirubiny.

Z powyższych spostrzeżeń wynika z absolutną pewnością, że ciało otrzymane z filocyaniny przez redukcyę jodowodorem w obecności jodku fosfonowego i kwasu octowego jest identyczne z hemopyrrolem i że, wychodząc z pochodnej chlorofilu, można dojść drogą syntezy do urobiliny, pochodnej barwika żółciowego.

Ciało otrzymane z filocyaniny obok hemopyrrolu pod postacią żółtych kłaczków będzie badane później.

O kumarofenazynach.

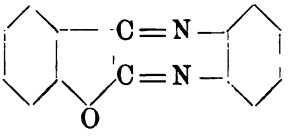
CZĘŚĆ DRUGA.

Przez

L. Marchlewskiego i J. Sosnowskiego.

Rzecz wniesiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. dnia 1. lipca 1901. r.

W poprzedniej rozprawie [1]) opisaliśmy reakcyę, prowadzącą od o-aminofenilohydroksychinoksalinu do ciała składu $C_{14}H_8N_2O$, które nazwaliśmy kumarofenazynem i któremu przypisaliśmy wzór:



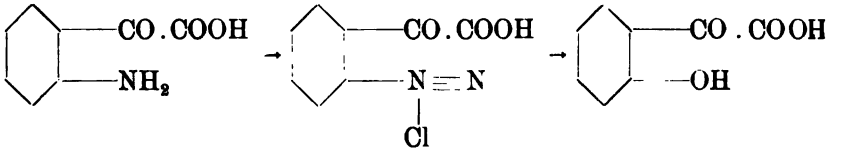
Obecnie poznaliśmy nowe fakty, które dowodzą niewątpliwie słuszność powyższego wzoru.

Jak wykazano poprzednio kumarofenazyn przemienia się pod wpływem wrzących ługów w nowe połączenie, nazwane o-hydroksyfenilo-hydroksychinoksalinem. Przemiana odwrotna podówczas nie dała się urzeczywistnieć. Że produkt działania alkaliów na kumarofenazyn w istocie posiada konstytucyę wyrażoną przez powyższą nazwę, udało się udowodnić bezpośrednio w sposób następujący:

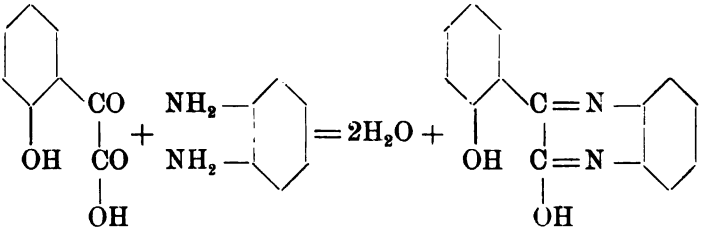
Pod wpływem kwasu azotawego kwas izatynowy przemienia

[1]) Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności Tom I. A. str. 297, (1901).

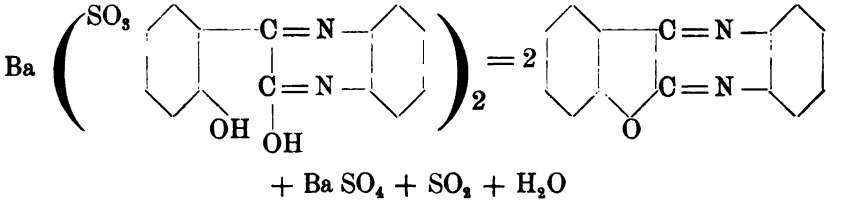
się w odpowiedni związek dwuazowy. który pod wpływem wrzących mineralnych kwasów przemienia się z wydzieleniem azotu w nowy związek z charakterem kwasowym, który nie może być niczem innem jak kwasem o-hydroksy-benzoylomrówkowym:



Ciało to kondensuje się nader łatwo z o-fenilendwuaminem wytwarzając związek identyczny z powyżej wspomnianym produktem przemiany kumarofenazynu. Reakcya odbywa się oczywiście według zrównania:

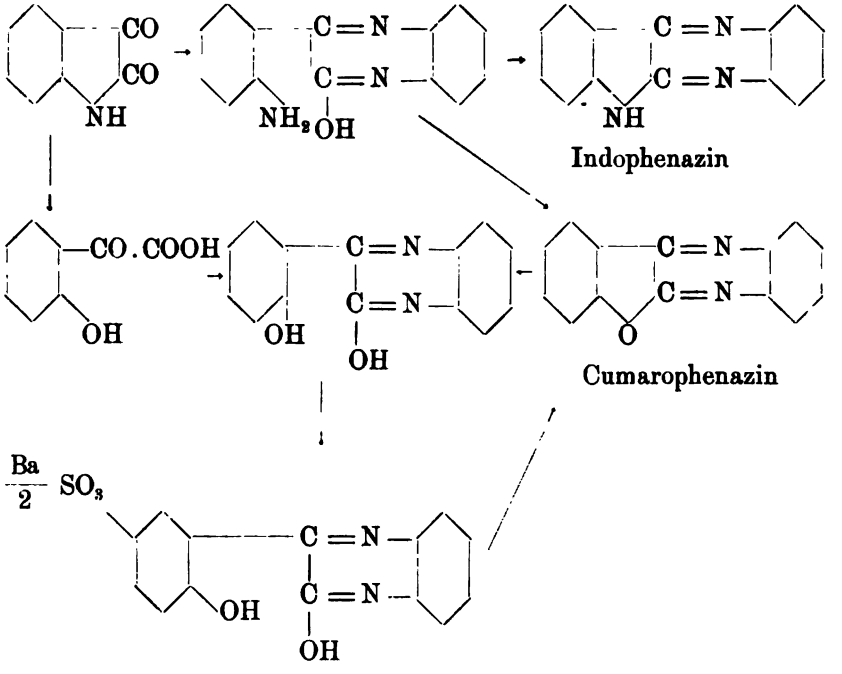


Przemiana zaś utworzonego o-hydroksy-fenilo-hydroksy-chinoksalinu w kumarofenazyn dała się urzeczywistnieć w sposób następujący. Przy suchej destylacyi soli barowej kwasu sulfonowego o-hydroksy-fenilo-hydroksy-chinoksalinu otrzymuje się związek posiadający wszystkie własności kumarofenazynu. Reakcya ta może być formułowaną jak następuje:



Opisane przemiany [1]) izatyny uwidacznia następująca tabelka:

[1]) W związku z przemianami dawniej opisanemi przez jednego z nas z pp. Buraczewskim i Edw. Schunckem.



Dwuazotowanie kwasu izatynowego i otrzymywanie kwasu o-hydroksy-benzoylomrówkowego.

Izatynę rozpuszczono w ługu sodowym, zawierającym równoważną jej ilość wodorotlenku sodowego, otrzymany roztwór trzymano we wrzeniu w ciągu minut 15, a następnie ochłodzono do 0°. Do w ten sposób otrzymanego roztworu soli sodowej kwasu izatynowego dodano ostrożnie chłodzonego kwasu solnego w nadmiarze, a następnie powolnie roztworu normalnego azotynu sodowego, bacząc, aby temperatura nie przewyższała 0° przy dwuazowaniu. Kwas azotawy zużywa się szybko, ma jednak też miejsce niekiedy silne burzenie się płynu, wskazujące na rozkład utworzonego chlorku dwuazonowego nawet w warunkach przestrzeganych. Roztwór chlorku dwuazonowego kwasu benzoylomrówkowego wprowadzono następnie w małych ilościach do wrzącego, 10% roztworu kwasu siarkowego. Po ukończeniu się reakcyi ochłodzono płyn i ekstrahowano eterem. Po odparowaniu eteru pozostał ciemno-brunatny gęsty płyn, przedstawiający surowy kwas o-hydroksy-benzoylomrówkowy.

W celu oczyszczenia go, rozpuszczono w wodzie, zobojętniono węglanem sodowym i roztwór odparowano do sucha. Z otrzymanej suchej pozostałości wyciągnięto większość brunatnych zanieczyszczeń alkoholem, a masę pozostającą, przedstawiającą sól sodową kwasu o-hydroksy-benzoylomrówkowego użyto bez dalszych przeróbek do otrzymywania pochodnych poniżej opisanych.

Otrzymanie o-hydroksy-fenilo-hydroksy-chinoksalinu z kw. o-hydroksy benzoylomrówkowego.

Wodny roztwór soli sodowej wspomnianego kwasu zadano kwasem octowym, zagotowano do wrzenia i traktowano wodnym roztworem chlorowodorku o-fenilendwuaminu. W warunkach tych powstaje niemal natychmiast osad żółty, który po odfiltrowaniu krystalizowano w alkoholu. Otrzymano w ten sposób żółte igiełki, topiące się w temperaturze 296°, dość trudno rozpuszczalne w zimnym alkoholu, eterze, benzolu i chloroformie, natomiast dość łatwo w alkoholu wrzącym. Roztwór w kwasie siarkowym posiada barwę ciemno-brunatną; przy ogrzewaniu płynu barwa ta staje się jaśniejszą, dzięki tworzeniu się kw. sulfonowego, dawniej już opisanego, łatwo rozpuszczalnego w wodzie. W alkaliach ciało to rozpuszcza się również łatwo, posiada słowem wszystkie własności charakterystyczne dla związku otrzymanego z kumarofenazynu przez działanie alkaliów.

Analiza:

0·1066 gr. dało 11·2 cm^3 azotu w temp. 11·2° i przy ciśnieniu 748 mm.

otrzymano 11·59% N

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ wymaga 11·77 „ „

Przemiana o-hydroksy-fenilohydroksychinoksalinu w kumarofenazyn.

Ogrzewając sól barową kwasu sulfonowego o-hydroksyfenilo-hydroksychinoksalinu do temperatury wysokiej otrzymuje się jasno żółty sublimat, który w badaniu szczegółowem okazał się identycznym z kumarofenazynem. Sublimat ten krystalizowano kilkakrotnie

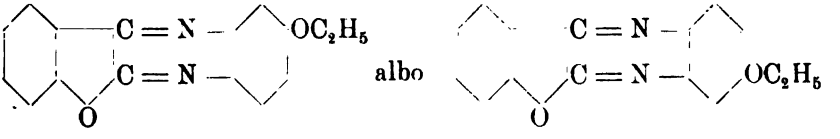
w rozcieńczonym alkoholu, a otrzymane igiełki posiadały barwę znacznie jaśniejszą niż kumarofenazynu, otrzymanego inną, dawniej opisaną metodą. Okoliczność ta nasuwała przypuszczenie, że kumarofenazyn, wbrew dawniejszym spostrzeżeniom posiada barwę białą podobnie jak wyższy jego homolog. W samej rzeczy udało się, traktując wspomniany sublimat w alkoholu rozcieńczonym węglem kostnym, otrzymać zupełnie bezbarwny płyn, z którego wydzieliły się po ochłodzeniu zupełnie białe kryształki. Poddając temu samemu procesowi oczyszczającemu starsze preparaty kumarofenazynu otrzymano również białe kryształki, aczkolwiek z wielkiemi stratami. Porównanie ostatnich z preparatem otrzymanym z pochodnej o-hydroksy-fenilohydroksychinoksalinu, wykazało, że mamy do czynienia z ciałami identycznemi. Ogrzewane jednocześnie topiły się w tej samej temperaturze, mianowicie w temp. 172·5° C, a więc nieco wyżej niż dawniej podano.

Analiza:

0·1048 gr. subst. dało przy $t = 24^0$ i $p = 747$ 12·2 cm^3 azotu
otrzymano 12·82% N
$C_{14}H_8N_2O$ wymaga 12·73 „ „

Etoksykumarofenazyn.

Poddając o-aminofenilo-hydroksy-etoksy-chinoksalin, ciało opisane przez jednego z nas z p. L. G. Radcliffem, w roztworze alkoholowym działaniu kwasu azotawego w obecności kwasu solnego, otrzymuje się nowe ciało składu $C_{16}H_{12}N_2O_2$, które nazwiemy etoksykumarofenazynem. Ciało to posiada budowę odźwierciadloną w jednym z następujących wzorów:



nie jest zresztą wykluczoną możliwość, że powstają oba izomerony, w myśl powyższych wzorów, rozdzielenie których byłoby jednak zadaniem bardzo trudnem.

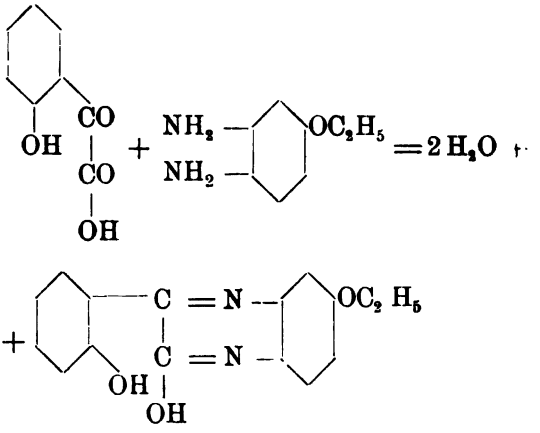
Przemianę powyższą uskutecznia się jak następuje: Roztwór wyskokowy o-aminofenilohydroksy-etoksy-chinoksalinu ogrzewa się do wrzenia i dodaje stężonego roztworu chlorowodoru, przyczem powstaje biały strąt, przedstawiający chlorowodorek tego związku. Pod wpływem wodnego roztworu azotynu sodowego mieszanina powyższa nabiera na chwilę barwy ciemnobrunatno-czerwonej, a po chwili jasno żółtej. Teraz rozcieńcza się wodą, a otrzymany osad jasno żółty jest surowym etoksykumarofenazynem. Oczyszczanie ostatniego uskutecznia się jak następuje: przez traktowanie w temperaturze zwykłej roztworem wodorotlenku sodowego wydziela się ciała zanieczyszczające, rozpuszczalne w alkaliach. Pozostałość przemywa się gruntownie wodą wrzącą, a następnie krystalizuje kilkakrotnie w rozwodnionym alkoholu, rozpuszcza otrzymane jasnożółte igiełki w alkoholu absolutnym, roztwór gotuje przez kilkanaście minut z węglem kostnym, sączy, zadaje wrzącą wodą aż do pojawienia się mętu i wystawia do krystalizacyi. Etoksykumarofenazyn krystalizuje się w niemal bezbarwne igiełki z. p. t. 162·5° C, rozpuszcza stosunkowo łatwo w zwykle używanych rozpuszczalnikach obojętnych, a roztwory, szczególnie chloroformowy fluoryzuje słabo niebiesko-zielono. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą czerwono-brunatną.

Analiza:

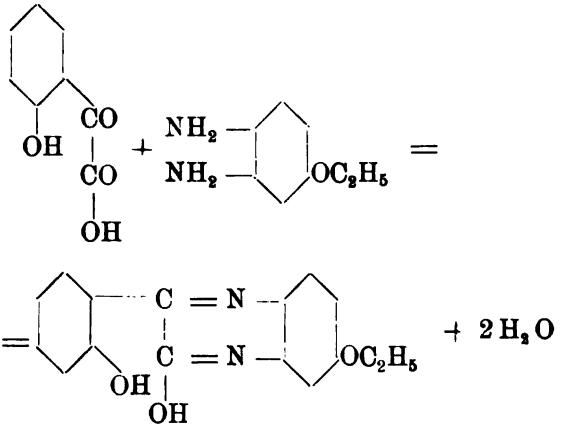
0·1013 gr. dało 10·0 cm^3 azotu $t = 26$ $p = 748$
otrzymano 10·75% N
$C_{16}H_{12}N_2O_2$ wymaga 10·60 „ „

o-Hydroksy-fenilo-hydroksy-etoksychinoksalin.

Ogrzewając kwas o-hydroksybenzoylo-mrówkowy w wodnym roztworze z chlorowodorkiem etoksy-o-fenilendwuaminu, otrzymuje się jasno żółty osad, który dla oczyszczenia krystalizuje się kilkakrotnie w alkoholu i w kwasie octowym. Ostatecznie otrzymuje się jasno żółte igiełki o-hydroksy-fenilohydroksy-etoksychinoksalinu, który mógł powstać według zrównań:



albo



Nie jest naturalnie rzeczą wykluczoną, że i w tym przypadku powstaje mieszanina dwu izomeronów.

o-Hydroksy-fenilohydroksy-etoksychinoksalin topi sią w temp. 242—243°, rozpuszcza się łatwo w wodnych roztworach wodorotlenków potasowcowych. W zimnym alkoholu rozpuszcza się dość trudno, łatwiej we wrzącym. Chloroform, kwas octowy lodowaty rozpuszczają go dość łatwo, benzol i eter trudno. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą ciemno brunatno czerwoną, nieulegającą znaczniejszej zmianie przy ogrzewaniu; ogrzany

płyn zawiera jednak kwas sulfonowy o-hydroksy-fenilo-hydroksy-etoksychinoksalinu łatwo rozpuszczalny w wodzie.

Analiza:

0·1043 gr. dało w temp. 26° i p = 747 mm, 9·8 cm³ azotu

otrzymano 10·20% N

$O_{16}H_{14}N_2O_3$ wymaga 9·93 „ „

Badania nad oporem nerwów.

I. Mierzenie oporu metodą elektrometryczną.

Przez

Jana Sosnowskiego.

Z PRACOWNI FIZYOLOGICZNEJ C. K. UNIWERSYTETU JAGIELL.

Rzecz wniesiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. dnia 1. lipca 1901. r.

Kwestya mierzenia oporu nerwów i mięśni oddawna zajmowała umysły elektrofizyologów. Mamy też wielką ilość badań czynionych w tym kierunku, które wprawdzie wykazały cały szereg nader ciekawych własności nerwu, sprawy jednak dotychczas nie rozstrzygnęły. Przyczyną tych niepowodzeń ma być polaryzacya, która, jak twierdzi Hermann [1]), rozwija się w nerwie i mięśniu z nadzwyczajną szybkością tak, że nawet metoda Kohlrauscha — nie mówiąc już o mierzeniu prądem stałym — ma wykazywać nie prawdziwy opór nerwu, lecz zwiększony przez polaryzacyą. Przytem według przybliżonych obliczeń tegoż Hermanna [2]), zwiększenie to może wynosić do 56% prawdziwego oporu. Prócz tego nie można zapominać, że przy mierzeniu oporu metodą Kohlrauscha mamy zawsze nerw w stanie czynnym, a à priori nie dało się wykluczyć, że opór nerwu czynnego i nieczynnego jest nieco odmiennym.

Wobec takiego stanu rzeczy należało obejrzeć się za inną metodą badania. Pierwsze próby przeprowadzili w tym kierunku

[1]) Pflügers Arch. Bd. V.

[2]) Pflügers Arch. Bd. 42.

Alt i Schmidt;[1]) rezultatów jednak nie osiągnęli zadowalających, gdyż udało im się zaledwie zmierzyć względny opór różnych tkanek. Wobec tego nad metodą ich bliżej zatrzymywać się nie będę.

W pracy niniejszej mam zamiar w krótkości opisać wyniki osiągnięte przez zastosowanie do kwestyi nas interesującej metody elektrometrycznej, opracowanej przez Bouty i Fousereau [2]).

Jakkolwiek i ta metoda nie jest wolną od zarzutów, jednakże posiada ona w zastosowaniu do nerwów pod wielu względami wyższość nad innemi.

Zasada jej jest następująca: niech przez znany opór W, oraz przez nerw płynie prąd o natężeniu I. Jeżeli teraz zmierzymy różnicę potencyałów e w dwóch punktach obwodu, między którymi jest właśnie ten znany opór W, oraz różnicę potencyałów E w dwóch punktach nerwu, między którymi opór niech będzie R, to otrzymamy dwa równania:

$$1) \quad e = iW$$
$$2) \quad E = iR;$$

rozwiązując względem R. otrzymujemy

$$R = \frac{E}{e} W.$$

W zastosowaniu do nerwów trzeba koniecznie uwzględnić jeszcze tę siłę elektrobodźczą, jaką posiada sam nerw w punktach, między ktorymi określamy opór. Co się tyczy szczegółów mego aparatu, to prąd od Daniell'a o niezmiennej sile elektrobodźczej prowadziłem przez klucz, komutator. opornicę grafitową z oporem dającym się zmieniać od 13000 Ω do 100000, opornicę z oporem 9000 Ω, na której mierzyłem e (grafitowa służyła tylko dla regulowania siły prądu), oraz nerw, który spoczywał w komorze wilgotnej na bardzo ostro ściętych elektrodach papkowych. Różnicę potencyałów oznaczałem zapomocą metody kompensacyi, której bliżej opisywać nie widzę potrzeby. (Patrz rycinę na str. 347.)

Co się tyczy wartości samej metody, to przedewszystkiem zarzucić jej można, że usuwa ona wprawdzie polaryzacyę na elektrododach, pozostawia jednak tak zwaną „Infiltrationspolarisation“ (Hermann) [3]), to jest polaryzacyę, która, zdaniem tego badacza, rozsiana jest po całym nerwie i powstaje dzięki pewnym własnościom

[1]) Pflügers Arch. Bd. 53.

[2]) Journ. de Physique Bd. V.

[3]) l. c.

jego budowy. Do tej sprawy jednak niezbyt dla mnie jasnej mam zamiar wrócić w dalszych badaniach nad oporem nerwów, pomijam ją przeto obecnie.

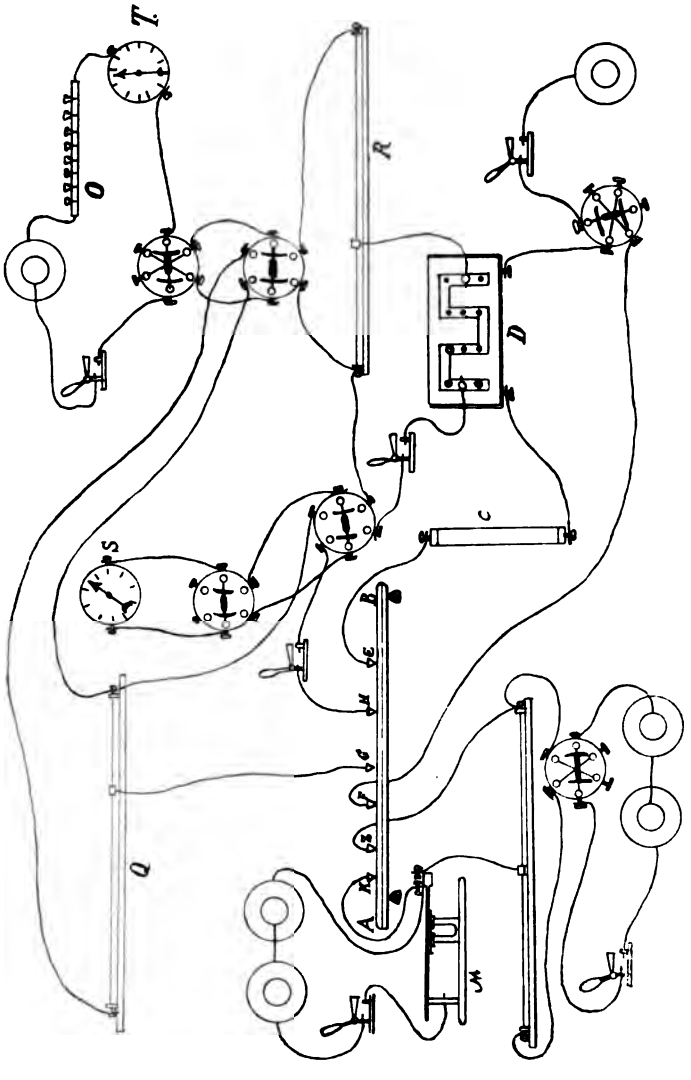


Fig. 1. *A B* Nerw, *C* opór grafitowy, *D* opornica, w dwóch punktach której oznaczamy spadek potencyału, *E* i *F* elektrody doprowadzające prąd do nerwu, *G* i *H* elektrody, na których oznaczamy spadek potencyału, *K* i *Z* elektrody drażniące, *M* przerywacz Kroneskera, *O* clos Daniella służący do kompensacyi raz przez reochord *R* siły elektrobodźczej na opornicy, lub przez reochord *Q* do kompensacyi punktów *G* i *H*, *S* galwanometr z 9000 Ω oporu, *T* miliamperymetr. Reszta zrozumiała.

Co się tyczy dokładności użytej przeze mnie metody, to oznaczenie jej ścisłe, trudnem jest bardzo wobec faktu niżej opisanego, mianowicie stałego zwiększania się oporu nerwu wyciętego. Jednakże

dokładność jest nader wielka, gdyż z kilku szeregów pomiarów robionych nader szybko jeden po drugim otrzymałem ±0·5%. Jest to dokładność dla moich celów najzupełniej wystarczająca.

Przechodząc teraz do wyników pomiarów wykonywanych na ischiadicus żaby, muszę przedewszystkiem zauważyć, że wahania indywidualne są nader wielkie, nawet nerwy z prawej i lewej łapki różnią się zwykle. Dla zoryentowania się lepszego przytoczę kilka pomiarów czynionych przy t +18 w dolnej części nerwu kulszowego na 7 przestrzeni 1 cm.:

67833 Ω
65688 „
70623 „
91315 „
81174 „
96286 „

Wogóle mówiąc opór na 1 cm. waha się między

60000 i 100000 Ω

przytem nie mogłem zauważyć żadnego wpływu natężenia przechodzącego przez nerw prądu, rozumie się o ile natężenie to nie przechodziło pewnego maximum uszkadzającego nerw.

Jak wspomniałem wyżej opór nerwu wyciętego ciągle wzrasta. Jako przykład przytoczyć mogę następujące doświadczenie:

Czas	Opór
5 godz. 40 minut	20259
5 „ 45 „	20350
5 „ 52 „	20532
6 „ —	21453
6 „ 10 „	21818
na drugi dzień	25393

Jeżeli nerw zabijemy zapomocą pary eteru, to opór jego wzrasta bardzo szybko. Naprzykład nerw zaraz po ułożeniu na elektrodach miał na przestrzeni 5 mm. 33329 Ω oporu, po 5 minutach opór wzrósł do 34012 Ω; w tej chwili do kamerki wrzucono kawałek waty napojonej eterem i opór przez 2 minuty wzrósł do 43287 Ω, po następnych dwóch minutach był 43714 Ω i doszedł do 44983 Ω. Chloroform działa na nerwy pod tym względem dużo sła-

biej; np. nerw na przestrzeni 3 mm. posiadał opór 22685 Ω, po 5 minutach 22972 Ω, a po zadziałaniu nań parą chloroformu po 3 minutach wykazał 24326. Zwracam jeszcze uwagę, że zwiększenie się oporu w nerwie pod działaniem eteru nie pochodzi od oziębiania się nerwu, gdyż temperatura w kamerce prawie się nie zmieniła, jak to wskazywał wstawiany termometr. Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, można — zdaje się — twierdzić, że opór nerwu, jak to zresztą znalazł już Hermann, zwiększa się po śmierci, jakkolwiek sam rodzaj śmierci nie jest pod tym względem obojętnym. Ścisłe jednak badania są tu nader utrudnione wobec zawsze istniejącej możliwości wchłaniania wody lub też wysychania badanego nerwu.

Zastosowanie metody elektrometrycznej pozwoliło mi rozstrzygnąć jeszcze jedną kwestyę zasadniczą: wykazać mianowicie zmniejszanie się oporu w stanie czynnym nerwu. W tym celu możliwie daleko poza odcinkiem nerwu, przez który przebiegał prąd służący do pomiarów, umieszczałem jeszcze 2 elektrody do drażnienia. Ażeby uniknąć możliwego rozchodzenia się prądu drażniącego aż do elekrod służących do mierzenia oporu, używałem do drażnienia prądu przerywanego jednokierunkowego. Przytem zawsze bez względu na jego kierunek otrzymywałem jednakowe wychylenie w galwanometrze, wskazujące na zmniejszenie się oporu nerwu. Wychylenie to znikało z chwilą otwarcia prądu drażniącego. Jako ilustracyę przytoczę dwa doświadczenia z całego ich szeregu. Nerw ma opór na przestrzeni 3 mm. 22500 Ω. po podrażnieniu opór spada na 21316 Ω czyli ca 5%, po przerwaniu drażnienia 22618 Ω. Inny nerw miał w tych samych warunkach 22743 Ω. po zadrażnieniu 21684 Ω, a po przerwaniu 22893.

Fakt ten podkreślam z całym naciskiem, gdyż jest to pierwsza różnica stanu czynnego i nieczynnego nerwu zaobserwowana od czasu wykrycia przez Du Bois Reymonda wahania wstecznego. Obecnie w jakieś wytłumaczenie zjawiska tego wdawać się nie chcę — musi ono być dokładnie ilościowo zbadane; mam jednak nadzieję, że przyczyni się ono do wyjaśnienia tajemniczych zjawisk zachodzących w nerwie.

Na zakończenie uważam za miły obowiązek podziękować za światłe rady i chętną pomoc profesorom Witkowskiemu i Cybulskiemu, w którego pracowni wykonałem pracę niniejszą.

O teoryi równania Laplacea i o metodach Neumanna i Robina.

Przez

S. Zarembę.

Wniesiono na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 4. marca 1901. r. ref. czł. Żorawski.

I. Wstęp.

1. Poincaré w podstawowej rezprawie swojej: „La problème de Dirichlet et la méthode de Neumann“ [1]), odkrył zasady, za pomocą których można rozciągnąć metody Neumanna i Robina na powierzchnie niewypukłe i wprowadzić pewne funkcye, tak zwane funkcye zasadnicze, odgrywające w tych kwestyach bardzo ważną rolę. Świetne pomysły Poincarego mogą być zastosowane, jak zobaczymy niżej, wobec najogólniejszych warunków, ale sam Poincaré uważał wyłącznie powierzchnie jednospójne i uwzględnił tylko przypadek, w którym funkcya φ (na którą się redukuje, przy ograniczeniu. całka równania Laplacea), posiada pochodne wszystkich rzędów. Istnienia zaś funkcyj zasadniczych Poincaré wcale nie udowadnia i poprzestaje tylko na wskazaniu przyczyn, dających do myślenia, że te funkcye prawdopodobnie istnieją.

W ostatnich latach ukazały się rozprawy Le Roya, Korna i Steklowa, mające na celu uzupełnienie rezultatów otrzymanych przez Poincarégo. Le Roy daje dowód istnienia funkcyj zasadniczych, Korn i Steklow wykazują, że metoda Neumanna stosuje się

[1]) Acta mathematica 1896.

nawet w przypadku, w którym funkcya φ wcale pochodnych nie posiada i jest tylko ciągłą.

Korn i Steklow uważają jedynie powierzchnie jednospójne. Le Roy uważa wprawdzie z początku powierzchnie składające się z kilku powłók analitycznych, ale przechodząc do dowodu istnienia funkcyj zasadniczych, odpowiadających definicyi Poincarégo, poprzestaje na badaniu przypadku, w którym powierzchnia składa się z jednej tylko powłoki analitycznej.

W niniejszej pracy zamierzamy okazać, że metody Neumanna i Robina dają się stosować wobec następujących założeń co do powierzchni *(S)*.

1. Powierzchnia *(S)* ma w każdym punkcie oznaczoną płaszczyznę styczną.

2. Oznaczmy przez *(S')* część powierzchni *(S)*, znajdującą się wewnątrz kuli (Σ) o pewnym promieniu stałym, której środek O jest dowolnym punktem powierzchni *(S)*. Część *(S')* powierzchni *(S)* nie może mieć więcej nad jeden punkt przecięcia się z żadną równoległą do normalnej w punkcie O.

3. Kąt utworzony przez normalne poprowadzone przez dwa dowolne punkty A i B powierzchni *(S)* jest mniejszy od iloczynu pewnej stałej przez odcinek $\overline{AB}$.

Wcale więc nie zakładamy, że powierzchnia *(S)* jest analityczna i zupełnie nie ograniczamy ani ilości powłok, z których ta powierzchnia ma się składać, ani stopnia spójności każdej z tych powłok.

Co się zaś tyczy danej funkcyi φ punktu powierzchni, która występuje w zagadnieniaeh Neumanna i Robina, to założymy tylko, że ona jest ciągła.

Zaznaczamy, że w pracy tej damy dowód istnienia funkcyj zasadniczych, spełniających definicyę samego Poincarégo, nie czyniąc o powierzchni ograniczającej żadnych założeń, prócz wyżej zaznaczonych.

II. O pewnej własności potencyału warstwy pojedynczej.

Nr. 2. Oznaczmy przez σ gęstość warstwy pojedynczej, rozpostartej na powierzchni *(S)*, przez ds element tej powierzchni, przez r odległość elementu ds od jakiegokolwiek punktu (x, y, z) w przestrzeni, a przez u potencyał określony równaniem:

$$u = \frac{1}{4\pi} \int_{(S)} \sigma \frac{ds}{r}, \tag{1}$$

gdzie wskaźnik *(S)* oznacza, że całkowanie ma być rozpostarte na całą powierzchnię *(S)*.

Uważajmy następnie całkę

$$J = \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau \tag{2}$$

rozpostartą na wszystkie elementa $d\tau$ obszaru ograniczonego powierzchnią *(S)* i całkę:

$$J' = \int_{(D')} \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau' \tag{3}$$

rozpostartą na wszystkie elementa przestrzeni zewnętrznej do powierzchni *(S)*.

Oznaczmy przez $\sigma_1, \sigma_2, \ldots \sigma_p$ p warstw pojedynczych i rzeczywistych, liniowo niezależnych, rozpostartych na powierzchni *(S)*, a przez $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_p$ p współczynników rzeczywistych nieoznaczonych.

Następnie połóżmy

$$\sigma = \sum_{k=1}^{p} \alpha_k \sigma_k \tag{4}$$

i uważajmy stosunek:

$$\frac{J}{J'} \tag{5}$$

W niniejszym rozdziale zamierzamy udowodnić, że zawsze można w taki sposób wyznaczyć spółczynniki $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_p$, aby była spełniona nierówność:

$$\left| \frac{J}{J'} - 1 \right| < \varepsilon_p, \tag{6}$$

gdzie ε_p jest liczba dodatnia, zależąca jedynie od powierzchni *(S)* i od liczby p, zmierzająca do zera, gdy p rośnie nieograniczenie.

Nr. 3. Zachowajmy oznaczenia wyżej określone i uważajmy całkę

$$I' = \int_{(D')} u'^2 d\tau' \tag{7}$$

rozciągniętą na cały obszar zewnętrzny do powierzchni *(S)*. Całka ta może nie mieć żadnego sensu, jeżeli funkcye σ_i i spółczynniki α_i są jakiekolwiek, ale jakiekolwiek byłyby funkcye σ_i, jeżeli tylko spółczynniki α_i spełniają układ równań, składający się z n pewnych równań liniowych i jednorodnych, to całka I' będzie miała pewną skończoną wartość, czyniącą zadość nierówności:

$$\frac{J'}{I'} > M' n^{\frac{1}{3}}, \tag{8}$$

gdzie M' jest pewna stała zależąca jedynie od powierzchni *(S)*.

Aby to twierdzenie udowodnić, uważajmy kulę (S_1), której środek można dowolnie wybrać, a której promień R na tyle jest wielki, że cała powierzchnia *(S)* znajduje się wewnątrz tej kuli. Kula (S_1) dzieli obszar zewnętrzny *(D')* na dwie części: jedna z nich (D'_1) zawarta będzie między powierzchnią *(S)* i kulą (S_1), a druga zleje się z całym obszarem, położonym na zewnątrz tej kuli. Rozłóżmy każdą z całek J' i I' na dwie części, odnoszące się odpowiednio do obszarów (D_1') i (D'_2) i połóżmy, uwidoczniając ten rozkład naszych całek,

$$\begin{cases} J' = J'_1 + J'_2 \\ I' = I'_1 + I'_2 \end{cases} \tag{9}$$

Przyjmijmy początek spółrzędnych w środku kuli (S_1) i oznaczmy przez r odległość punktu (x, y, z) od początku spółrzędnych. Wówczas w całym obszarze zewnętrznym kuli (S_1) i na samej powierzchni tej kuli będzie:

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Pi_k}{r^{2k+1}} \tag{10}$$

gdzie Π_k jest stosownie dobrany wielomian sferyczny *(polynome sphérique)* stopnia k.

Z teoryi wielomianów sferycznych wynika, że t pierwszych wyrazów w szeregu (10) sprowadzimy do zera, zakładając, że spółczynniki α_i spełniają pewne t^2 równań liniowych i jednorodnych. Łatwo zaś widzieć, że gdy t pierwszych wyrazów w szeregu (10) są zerami, to zachodzi nierówność:

$$\frac{J'_0}{I'_2} > \frac{(t+1)(2t-1)}{R^2} \tag{11}$$

Ale z drugiej strony wiadome twierdzenie Poincarégo [1]) poucza nas, go będziemy mieli

$$\frac{J_2}{J_1'} > M'' m^3, \tag{12}$$

gdzie M'' jest pewna stała, byleby spółczynniki α_i spełniały m pewnych nowych równań liniowych i jednorodnych.

Przeto, jeżeli spółczynniki α_i spełniać będą $t^2 + m$ równać liniowych i jednorodnych stosownie dobranych, nierówności (11) i (12) będą spełnione jednocześnie. Jeżeli więc ustalimy stosowny związek między m i t, to z nierówności (11) i (12) wyprowadzimy nierówność (8), a to właśnie pragnęliśmy udowodnić.

Nr. 4. Oznaczmy przez ω funkcyę ciągłą i rzeczywistą punktu powierzchni (S), przez μ liczbę dodatnią, przez r, jak w Nr. 2, odległość jakiegokolwiek punktu (x, y, z) przestrzeni od elementu ds powierzchni (S) i uważajmy funkcyę:

$$v = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} \omega \frac{e^{-\mu r}}{r} ds \tag{13}$$

oraz całki:

$$W = \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \mu^2 v^2 \right\} d\tau \tag{14}$$

$$W' = \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 + \mu^2 v^2 \right\} d\tau' \tag{15}$$

rozciągnięte, pierwsza na cały obszar (D) ograniczony powierzchnią (S), druga na cały obszar (D') zewnętrzny do tej powierzchni. Zamierzamy wyznaczyć granicę niższą i granicę wyższą stosunku

$$\frac{W'}{W} \tag{16}$$

Oznaczmy na chwilę przez F jakąkolwiek funkcyę istniejącą w całej przestrzeni, przez B dowolnie wybrany punkt na normalnej, przeprowadzonej przez jakikolwiek punkt A powierzchni (S), a przez $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, dostawy kierunkowe normalnej wewnętrznej. Następnie uważajmy wyraz

[1]) Poincaré: Sur les équations de la Physique. Rendiconti del Circolo matematico di Palermo 1894.

$$\gamma_1 \frac{\partial F}{\partial x} + \gamma_2 \frac{\partial F}{\partial y} + \gamma_3 \frac{\partial F}{\partial z},$$

gdzie x, y, z są spółrzędne punktu B. W dalszym ciągu oznaczymy przez $\left(\frac{dF}{dN}\right)_i$ granicę tego wyrazu, gdy punkt B zmierza do punktu A, pozostając stale po wewnętrznej stronie powierzchni (S); gdy zaś punkt B zmierza do punktu A, pozostając stale po zewnętrznej stronie powierzchni (S), oznaczymy granicę tegoż wyrazu przez $\left(\frac{dF}{dN}\right)_e$.

Aby wyznaczyć granice stosunku (16), uważamy nieskończony ciąg funkcyj

$$v_0, v_1, v_2 \ldots \tag{17}$$

przyjmujących wartość zera w nieskończoności i spełniających równania następujące:

$$\begin{cases} \left(\frac{dv_0}{dN}\right)_e - \left(\frac{dv_0}{dN}\right)_i = 2\omega \\ \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e - \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i = \left(\frac{dv_{k-1}}{dN}\right)_e + \left(\frac{dv_{k-1}}{dN}\right)_i \quad (k = 1, 2, 3 \ldots) \end{cases} \tag{18}$$

$$\Delta v_k - \mu^2 v_k = 0 \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots), \tag{19}$$

gdzie — wedle zwyczaju — symbol Δ oznacza działanie

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

Równania (18) ściśle określają ciąg (17). Znajdujemy:

$$\begin{cases} v_0 = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{(S)} \omega \frac{e^{-\mu r}}{r} ds \\ v_k = \frac{1}{4\pi} \int\limits_{(S)} \left\{ \left(\frac{dv_{k-1}}{dN}\right)_e + \left(\frac{dv_{k-1}}{dN}\right)_i \right\} \frac{e^{\mu - r}}{r} ds \quad (k = 1, 2, \ldots). \end{cases} \tag{20}$$

Z równań (13) i (20) natychmiast wnosimy, że

$$v_0 = v. \tag{21}$$

Oznaczmy przez M_k maximum wyrazu

$$\left| \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e + \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i \right|$$

Ze znanych twierdzeń [1]) łatwo wyprowadzić, że

$$M_k < \frac{A}{\mu} M_{k-1},$$

gdzie A jest liczba stała, zależąca wyłącznie od powierzchni (S). Z tego zaś wynika, że promienie zbieżności szeregów

$$\begin{cases} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i \eta^k \\ \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e \eta^k \end{cases}$$

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} v_k \eta^k \tag{22}$$

nie są mniejsze od wartości wyrazu $\frac{\mu}{A}$.

A więc pod warunkiem

$$|\eta| < \frac{\mu}{A} \tag{23}$$

pochodne $\left(\frac{dV}{dN}\right)_i$ i $\left(\frac{dV}{dN}\right)_e$ istnieją i mogą być obliczone na podstawie wzorów następujących:

$$\begin{cases} \left(\frac{dV}{dN}\right)_i = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i \eta^k \\ \left(\frac{dV}{dN}\right)_e = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e \eta^k \end{cases} \tag{24}$$

Odstępując na chwilę od przedmiotu niniejszego ustępu, to jest od badania stosunku (16), uczynimy tu parę uwag, na które nam wypadnie powołać się w innych ustępach tej pracy.

Na podstawie wzorów (24) i (18) widoczna, że funkcya V określona wzorem (22), spełniać będzie równanie:

$$\left(\frac{dV}{dN}\right)_e - \left(\frac{dV}{dN}\right)_i = \eta \left\{ \left(\frac{dV}{dN}\right)_e + \left(\frac{dV}{dN}\right)_i \right\} + 2\omega, \tag{25}$$

byleby parametr η uczynił zadość nierówności (23). Następnie zakładając, że parametr η spełnia nierówność (23) połóżmy:

---

[1]) Zaremba: O równaniu o pochodnych cząstkowych $\Delta u + \xi u + f = o$ i o funkcyach harmonicznych. Prace matematyczno-fizyczne 1900, str. 10.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi}\omega + \frac{1}{4\pi}\sum_{k=0}^{\infty}\left\{\left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e + \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i\right\}\eta^{k+1}; \tag{26}$$

równania (20) i (22) dadzą nam

$$V = \int_{(S)} \sigma \frac{e^{-\mu r}}{r} ds, \tag{27}$$

a z tego wynika, że funkcya V przyjmuje wartość zero w nieskończoności i że ta funkcya spełnia w całej przestrzeni równanie:

$$\Delta V - \mu^2 V = 0. \tag{28}$$

Powróćmy obecnie do naszego przedmiotu i uważajmy całki

$$W_{k.j} = \int_{(D)} \left\{\frac{\partial v_k}{\partial x}\frac{\partial v_j}{\partial x} + \frac{\partial v_k}{\partial y}\frac{\partial v_j}{\partial y} + \frac{\partial v_k}{\partial z}\frac{\partial v_j}{\partial z} + \mu^2 v_k v_j\right\} d\tau$$

i

$$W'_{k.j} = \int_{(D')} \left\{\frac{\partial v_k}{\partial x}\frac{\partial v_j}{\partial x} + \frac{\partial v_k}{\partial y}\frac{\partial v_j}{\partial y} + \frac{\partial v_k}{\partial z}\frac{\partial v_j}{\partial z} + \mu^2 v_k v_j\right\} d\tau'$$

rozciągnięte na cały obszar *(D)* ograniczony powierzchnią *(S)* i na cały obszar *(D')* zewnętrzny.

Znajdujemy, uwzględniając równania (19):

$$\begin{cases} W_{k.j} = -\int_{(S)} v_k \left(\frac{dv_j}{dN}\right)_i ds = -\int_{(S)} v_j \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i ds \\ W'_{k.j} = \int_{(S)} v_k \left(\frac{dv_j}{dN}\right)_e ds = \int_{(S)} v_j \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e ds \end{cases} \tag{29a}$$

Na mocy tych wzorów łatwo wyprowadzamy z równań (18):

$$\begin{cases} W'_{k.j} + W_{k.j} = W'_{k-1.j} - W_{k-1.j} \\ W'_{j.k} + W_{j.k} = W'_{j-1.k} - W_{j-1.k} \end{cases} \tag{29}$$

A ponieważ oczywiście

$$W_{k.j} = W_{j.k}; \quad W'_{k.j} = W'_{j.k};$$

przeto

$$W'_{k-1.j} - W_{k-1.j} = W'_{j-1.k} - W_{j-1.k};$$

a stąd wynika, że równanie

$$j + k = j' + k' \tag{30}$$

pociąga za sobą równanie:

$$W'_{k.j} - W_{k.j} = W'_{k'.j'} - W_{k'.j'}, \tag{31}$$

z tego znów twierdzenia wyprowadzamy przez pośrednictwo związków (29), że równanie (30) jeszcze pociąga za sobą równanie:

$$W'_{k.j} + W_{k.j} = W'_{k'.j'} + W_{k'.j'} \tag{32}$$

Z równań (31) i (32) wynika nareszcie, że równanie (30) pociąga za sobą

$$W'_{k.j} = W'_{k'.j'}$$
$$W_{k.j} = W_{k'.j'},$$

możemy więc wprowadzić zmianę oznaczeń określoną równaniami następującemi:

$$W'_{k.} = W'_{k+j}; \; W_{k.j} = W_{k+j}.$$

Przy tych nowych oznaczeniach równania (29) przyjmą kształt następujący:

$$W'_k + W_k = W'_{k-1} - W_{k-1} \qquad (k = 1, 2, \ldots.) \tag{33}$$

Mamy na podstawie samej definicyi całek W:

$$W'_{2n.1} + W_{2n+1} = \int\limits_{(D+D')} \left\{ \frac{\partial v_n}{\partial x}\frac{\partial v_{n+1}}{\partial x} + \frac{\partial v_n}{\partial y}\frac{\partial v_{n+1}}{\partial y} + \frac{\partial v_n}{\partial z}\frac{\partial v_{n+1}}{\partial z} + \right.$$
$$\left. + \mu^2 v_n v_{n+1} \right\} d\tau$$

$$W'_{2n} + W_{2n} = \int\limits_{(D+D')} \left\{ \frac{\partial v_{n-1}}{\partial x}\frac{\partial v_{n+1}}{\partial x} + \frac{\partial v_{n-1}}{\partial y}\frac{\partial v_{n+1}}{\partial y} + \frac{\partial v_{n-1}}{\partial z}\frac{\partial v_{n+1}}{\partial z} + \right.$$
$$\left. + \mu^2_{n-1} v_{n+1} \right\} d\tau,$$

gdzie wskaźnik $(D+D')$ oznacza, że całkowanie ma być rozciągnięte na całą przestrzeń. Z tych wzorów, posługując się twierdzeniem Schwarza [1]), wyprowadzamy nierówności:

$$(W'_{2n+1} + W_{2n+1})^2 < (W'_{2n} + W_{2n})(W'_{2n+2} + W_{2n+2}) \tag{34}$$

$$(W'_{2n} + W_{2n})^2 < (W'_{2n-2} + W_{2n-2})(W'_{2n+2} + W_{2n+2}). \tag{35}$$

---

[1]) Zaremba: O równaniu o pochodnych cząstkowych $\Delta u + \xi u + f = o$ i o funkcyach harmonicznych. Prace matematyczno-fizyczne, 1900. str. 52.

Kładąc w równaniu (33) $k = 2n + 1$. znajdujemy

$$W'_{2n+1} + W_{2n+1} = W'_{2n} - W_{2n},$$

skąd na mocy nierówności (34):

$$(W'_{2n} - W_{2n})^2 < (W'_{2n} + W_{2n})(W'_{2n-2} + W_{2n+2})$$

czyli

$$\left(\frac{W'_{2n} - W_{2n}}{W'_{2n} + W_{2n}}\right)^2 < \frac{W'_{2n-2} + W_{2n-2}}{W'_{2n} + W_{2n}} \tag{36}$$

Z nierówności (35) wynika, że ciąg

$$\frac{W'_0 + W_0}{W'_2 + W_2}, \quad \frac{W'_2 + W_2}{W'_4 + W_4}, \quad \frac{W'_4 + W_4}{W'_6 + W_6}, \cdots \tag{37}$$

jest malejący. A ponieważ wyrazy tego ciągu są dodatnie, przeto jest on zbieżny. Łatwo się przekonać, że granica ciągu (37) nie może być mniejszą od kwadratu promienia zbieżności szeregów (24). Istotnie załóżmy, że pod warunkiem

$$|\eta| < R \tag{38}$$

szeregi (24) są zbieżne. Znajdziemy zatem na podstawie wzorów (29*a*) i (24), że szereg

$$\int_{(S)} v_0 \left\{\left(\frac{dV}{dN}\right)_e - \left(\frac{dV}{dN}\right)_i\right\} ds = \sum_{k=0}^{\infty} \{W'_k + W_k\}\eta^k \tag{39}$$

będzie zbieżny, byleby nierówność (38) była spełniona. Innemi słowy promień zbieżności szeregu (39) nie jest mniejszy od R. Z drugiej zaś strony natychmiast wynika z nierówności (34) i z własności już omówionych ciągu (37), że kwadrat promienia zbieżności szeregu (39) równa się granicy ciągu (37). Przeto granica ciągu (37) co najmniej równa się R^2. A o to właśnie chodziło.

Ponieważ ciąg (37) jest malejący, a granica tego ciągu jest R, przeto przy każdej wartości na n zawsze będzie

$$\frac{W'_{2n} + W_{2n}}{W'_{2n-2} + W_{2n+2}} > R^2.$$

Mamy

$$R \geq \frac{v_0}{A}.$$

bo widzieliśmy wyżej, że szeregi (24) są z pewnością zbieżne, byleby spełnioną była nierówność (23).

Będzie więc

$$\frac{W'_{2n} + W_{2n}}{W'_{2n+2} + W_{2n+2}} > \frac{\mu^2}{A^2} \tag{40}$$

Nierówności (36) i (40) dają, biorąc $n = o$:

$$\left(\frac{W'_0 - W_0}{W'_0 + W_0}\right)^2 < \frac{A^2}{\mu^2},$$

skąd, zakładając że

$$\frac{A}{\mu} < 1. \tag{41}$$

mamy:

$$\frac{1 - \frac{A}{\mu}}{1 + \frac{A}{\mu}} < \frac{W'_0}{W_0} < \frac{1 + \frac{A}{\mu}}{1 - \frac{A}{\mu}}$$

A stąd na podstawie równań (14), (15) i (21):

$$\frac{1 - \frac{A}{\mu}}{1 + \frac{A}{\mu}} < \frac{W'}{W} < \frac{1 + \frac{A}{\mu}}{1 - \frac{A}{\mu}} \tag{42}$$

Właśnie te nierówności pragnęliśmy wyprowadzić.

Nr. 5. Przystępujemy obecnie do wyprowadzenia jednego twierdzenia, które nam będzie potrzebne w dalszym ciągu. Oznaczmy przez $f(x, y, z)$ funkcyę ciągłą i jednowartościową wraz z jej pochodnemi pierwszego rzędu w każdym punkcie nie leżącym na powierzchni *(S)*, ale należącym albo do obszaru *(D)* ograniczonego powierzchnią *(S)*, albo do obszaru zewnętrznego *(D')*. Załóżmy prócz tego, że funkcya $f(x, y, z)$ jest ciągła nawet na samej powierzchni *(S)* i że w razie, gdy ta funkcya jest skończona w obszarze *(D')*, przyjmuje ona wartość zero w nieskończoności. Uważajmy następnie funkcyę w przyjmującą wartość zero na powierzchni *(S)* i spełniającą w obszarze, w którym funkcya $f(x, y, z)$ jest określona równaniem:

$$\Delta w - \mu^2 w + f(x, y, z) = 0. \tag{43}$$

Załóżmy nadto, że funkcya w, w przypadku, w którym ma spełniać równanie w obszarze (D') zewnętrznym do powierzchni (S), przyjmuje wartość zero w nieskończoności. Łatwo dostrzedz, że funkcya w, jeżeli istnieje, jest określona bez najmniejszej dwuznaczności przez powyższą definicyę. Zamierzam okazać, że funkcya w istnieje i że ona posiada ciągłą pochodnę według normalnej do powierzchni (S). Przy dowodzie uważać będziemy tylko taki przypadek, w którym nierówność (41) jest spełniona.

Wystarczy zbadać przypadek, w którym funkcya $f(x, y, z)$ jest określona w obszarze (D), bo przypadek, w którym funkcya $f(x, y, z)$ dana jest w obszarze (D') zupełnie w analogiczny sposób może być wystudyowany.

Oznaczmy przez x', y', z' spółrzędne elementu objętowościowego $d\tau$ obszaru (D), a przez r odległość punktu (x, y, z) od punktu $(x,' y,' z')$. Następnie połóżmy

$$F(x, y, z) = \frac{1}{4\pi} \int_{(D)} f(x', y', z') \frac{e^{-\mu r}}{r} d\tau \tag{44}$$

gdzie wskaźnik (D) oznacza, że całkowanie ma być rozpostarte na na cały obszar (D).

W obszarze (D) będzie:

$$\Delta F - \mu^2 F + f = 0, \tag{45}$$

ale w obszarze (D') funkcya F spełniać będzie równanie

$$\Delta F - \mu^2 F = 0. \tag{46}$$

Połóżmy w równaniach (18)

$$\omega = \left(\frac{dF}{dN}\right)_e \tag{47}$$

Założyliśmy, że nierówność (41) jest spełniona. Przeto promień zbieżności szeregu (22) będzie większy od jedności. Z drugiej zaś strony funkcya V, suma szeregu (22) spełnia równanie (25). Jeżeli więc oznaczymy przez V_1 wartość funkcyi V kładąc $\eta = -1$, to znajdziemy

$$\left(\frac{dV_1}{dN}\right)_e = \omega,$$

skąd, przyjmując na uwagę równanie (47)

$$\left(\frac{dV_1}{dN}\right)_e = \left(\frac{dF}{dN}\right)_e \tag{48}$$

Prócz tego wynika z równania (28), że w całej przestrzeni będzie:

$$\Delta V_1 - \mu^2 V_1 = 0. \tag{49}$$

Połóżmy na chwilę

$$\varphi = F - V_1$$

Funkcya φ ma następujące własności:

1. Na podstawie równań (49) i (46) będzie w całym obszarze *(D')*

$$\Delta\varphi - \mu^2\varphi = 0$$

2. Na podstawie równania (48) widzimy, że będzie

$$\left(\frac{d\varphi}{dN}\right)_e = 0$$

3. Gdy punkt (x, y, z) oddala się nieograniczenie, bezwzględna wartość funkcyi φ maleje prędzej niż

$$\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}},$$

bezwzględne zaś wartości pochodnych pierwszego rzędu tej funkcyi maleją prędzej, aniżeli

$$\frac{1}{x^2 + y^2 + z^2}$$

4. Z równań (45) i (49) wynika, że w całej rozciągłości obszaru *(D)* funkcya φ będzie spełniać równanie

$$\Delta\varphi - \mu^2\varphi + f(x, y, z) = 0.$$

Z trzech pierwszych własności funkcyi φ wynika, że mamy w całej rozciągłości obszaru *(D')* i na samej powierzchni *(S)*:

$$\varphi = 0$$

Z tego zaś i z ciągłości funkcyj F i φ, oraz z czwartej własności funkcyi φ wynika, że mamy w całej rozciągłości obszaru *(D)*

$$w = \varphi,$$

czyli

$$w = F - V_1 \tag{50}$$

Przeto istnienie funkcyi w jest udowodnione. Ale łatwo jest przekonać się, że ta funkcya posiada pochodnę ciągłą według normalnej do powierzchni *(S)*. Istotnie wiadomo, że ilość

$$\left(\frac{dF}{dN}\right)_i$$

istnieje i że jest funkcyą ciągłą. Chodzi więc tylko o istnienie i ciągłość ilości:

$$\left(\frac{dV_1}{dN}\right)_i.$$

Fakt, że tak jest, wynika stąd, że funkcya V_1 jest specyalną wartością funkcyi V, która to funkcya może być przedstawiona zapomocą wzoru (27). Doszliśmy więc do rezultatu, który pragnęliśmy osiągnąć w niniejszym ustępie.

Nr. 6. Przystępujemy obecnie do wykładu dowodu twierdzenia wysłowionego w ustępie 2.

Uważajmy funkcyę u określoną równaniem (1) i oznaczmy przez w' funkcyę przyjmującą wartość zero na powierzchni *(S)* i w nieskończoność i spełniają w całej rozciągłości obszaru *(D')*, zewnętrznego do powierzchni *(S)*, równanie:

$$\Delta w' - \mu^2 w' + \mu^2 u = 0, \tag{51}$$

gdzie μ jest liczba dodatnia, spełniająca nierówność (41). Istnienie funkcyi w' wynika z ustępu poprzedniego.

Połóżmy w obszarze *(D')*

$$u = w' + v'_1. \tag{52}$$

Funkcya v'_1 przyjmie wartość zero w nieskończoności, a na powierzchni *(S)* ta funkcya będzie miała takie same wartości, jak funkcya u; prócz tego funkcya v'_1 będzie spełniała w całym obszarze *(D')* równanie:

$$\Delta v'_1 - \mu^2 v'_1 = 0. \tag{53}$$

Z poprzedniego ustępu wynika, że funkcya w' posiadać będzie pochodnę według normalnej do powierzchni *(S)*. Ponieważ funkcya u ma oczywiście też pochodnę według normalnej do powierzchni *(S)*, przeto i funkcya v'_1 będzie posiadała taką pochodnę.

Uważajmy teraz obszar *(D)* ograniczony powierzchnią *(S)* i oznaczmy przez w funkcyę spełniającą w tym obszarze równanie

$$\Delta w - \mu^2 w + \mu^2 u = 0 \tag{54}$$

i przyjmującą wartość zero na samej powierzchni. Istnienie funkcyi w wynika z ustępu poprzedniego *(S)*. Połóżmy nareszcie w obszarze *(D)*

$$u = w + v_1. \tag{55}$$

Widoczna. że funkcya v_1 przyjmuje na powierzchni *(S)* takie same wartości, jak funkcya u i że ta funkcya spełnia w całej rozciągłości obszaru *(D)* równanie

$$\Delta v_1 - \mu^2 v_1 = 0. \tag{56}$$

Prócz tego łatwo się przekonać, rozumując jak przy rozważaniu funkcyi v'_1, że funkcya v_1 posiada pochodną według normalnej do powierzchni *(S)*.

Połóżmy na wzorze (13)

$$2\omega = \left(\frac{dv'_1}{Nd}\right)_e - \left(\frac{dv_1}{dN}\right)_e, \tag{57}$$

wówczas funkcya v określona tym wzorem będzie się równać: w obszarze *(D)* funkcyi v_1, w obszarze zaś *(D')* funkcyi v'_1. Aby się o tem przekonać, oznaczmy przez ψ funkcyę określoną w obszarze *(D)* wzorem

$$\psi = v - v_1$$

w obszarze zaś *(D')* wzorem

$$\psi = v - v'_1$$

Funkcya ψ będzie zatem miała własności następujące:

1. W każdym punkcie nie leżącym na powierzchni *(S)* będzie

$$\Delta\psi - \mu^2\psi = 0.$$

2. Funkcya ψ będzie ciągła, nawet w sąsiedztwie powierzchni *(S)*.

3. Funkcya ta spełniać będzie równanie:

$$\left(\frac{d\psi}{dN}\right)_e - \left(\frac{d\psi}{dN}\right)_i = 0.$$

4. Wnieskończoności stosunek uważanej funkcyi do $\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$ i stosunki pochodnych pierwszego rzędu funkcyi tej do $\frac{1}{x^2+y^2+z^2}$ będą skończone

Wyprowadzamy z tego, posługując się twierdzeniem Greena:

$$\int_{(D)}\left\{\left(\frac{\partial\psi}{dx}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2+\mu^2\psi^2\right\}d\tau+$$

$$+\int_{(D)}\left\{\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2+\mu^2\psi^2\right\}d\tau'=0.$$

Przeto będzie w całej przestrzeni

$$\psi=0,$$

co właśnie wyraża wyżej wypowiedzianą własność funkcyi v.

Na podstawie tylko co osiągniętego wyniku możemy zastąpić równania (52) i (55) równaniami:

$$\begin{cases} u=w'+v \\ u=w+v. \end{cases} \tag{58}$$

z których pierwsze będzie spełnione w obszarze (D'), a drugie w obszarze (D).

Uważajmy obecnie całki (2), (3), (7), (14), (15) i oznaczmy przez I całkę, w którą przechodzi całka (7), gdy całkowanie rozciągamy na obszar (D) zamiast rozciągania takowego na obszar (D'). Następnie wprowadźmy oznaczenia:

$$R=\int_{(D)}\left\{\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2+\mu^2w^2\right\}d\tau$$

$$P=\int_{(D)}\left\{\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial w}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial u}{\partial z}\frac{\partial w}{\partial z}+\mu^2uw\right\}d\tau$$

$$R'=\int_{(D')}\left\{\left(\frac{\partial w'}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial w'}{\partial y}\right)^2+\left(\frac{\partial w'}{\partial z}\right)^2+\mu^2w'^2\right\}d\tau'$$

$$P'=\int_{(D)}\left\{\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial w'}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial w'}{\partial y}+\frac{\partial u}{\partial z}\frac{\partial w'}{\partial z}+\mu^2uw'\right\}d\tau'$$

i załóżmy, że funkcya ω jest wyznaczana równaniem (57). Wzory (58) dadzą nam więc:

$$W=J+\mu^2I-2P+R$$
$$W'=J'+\mu^2I'-2P'+R'.$$

Ponieważ mamy na podstawie twierdzenia Greena, równań (51), (54), oraz równania

$$\Delta u=0,$$

związki:

$$P = \mu^2 \int_{(D)} uwd\tau \tag{59}$$

$$R = \mu^2 \int_{(D)} uwd\tau$$

$$P' = \mu^2 \int_{(D')} uw'd\tau' \tag{60}$$

$$R' = \mu^2 \int_{(D')} uw'd\tau',$$

przeto

$$\begin{cases} W = J + \mu I^2 - R \\ W' = J' + \mu^2 I' - R'. \end{cases} \tag{61}$$

Posługując się twierdzeniem Schwarza, wyprowadzamy z równania (59) nierówność:

$$R^2 < \mu^4 \int_{(D)} u^2 d\tau \int_{(D)} w^2 d\tau,$$

a ponieważ już z samej definicyi całki R wynika, że

$$\mu^2 \int_{(D)} w^2 d\tau < R,$$

przeto

$$R < \mu^2 \int_{(D)} u^2 d\tau,$$

czyli

$$R < \mu^2 I.$$

W sposób analogiczny znajdziemy

$$R' < \mu^2 I'.$$

Na podstawie tych nierówności wyprowadzamy z równań (61) nierówności następujące:

$$\left| \frac{W}{J} - 1 \right| < \frac{\mu^2 I}{J}$$

$$\left| \frac{W'}{J'} - 1 \right| < \frac{\mu^2 I'}{J'},$$

skąd, oznaczając przez t i t' stosownie dobrane liczby dodatnie spełniające nierówności:

$$t < \frac{\mu^2 I}{J}$$

$$t' < \frac{\mu^2 I'}{J'},$$

otrzymamy

$$\frac{W'}{W}\frac{J'}{J} = \frac{1+t}{1+t'},$$

skąd

$$\frac{W}{W'}\frac{J'}{J} - 1 = \frac{t-t'}{1+t'},$$

skąd

$$\frac{J'}{J} - \frac{W'}{W} = \frac{W}{W'}\frac{t-t'}{1+t'}. \tag{63}$$

Zwróćmy się obecnie do nierówności (42) i załóżmy, że mamy

$$\mu > 2A. \tag{64}$$

Będziecie zatem mieli

$$\frac{1}{3} < \frac{W'}{W} < 3 \tag{65}$$

i prócz tego:

$$\left|\frac{W'}{W} - 1\right| < 4\frac{A}{\mu}. \tag{66}$$

Z drugiej strony, przypominając sobie, że liczby t i t' są dodatnie, wyprowadzamy z równania (63), na podstawie nierówności (65):

$$\left|\frac{J'}{J} - \frac{W'}{W}\right| < 3(t+t'). \tag{67}$$

Oznaczmy przez n liczbę całkowitą i dodatnią dostatecznie wielką i załóżmy, że liczba całkowita p, wchodząca we wzór (4), spełnia warunek

$$p \geqslant 2n+1. \tag{68}$$

Widzieliśmy w ustępie trzecim, że jeżeli spółczynniki $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ wchodzące do wzoru (4), będą spełniać pewien układ (U'') równań liniowych i jednorodnych w liczbie n, to będzie spełniona nierówność (8). Z drugiej zaś strony znane twierdzenie Poincarégo [1]) poucza nas, że oznaczając przez M pewną liczbę dodatnią, zależącą jedynie od powierzchni (S), będziemy mieli

$$\frac{J}{I} > Mn^{\frac{2}{3}} \tag{69}$$

[1]) Poincaré: Sur les équations de la Physique. Rendiconti del Circolo matematico di Palermo 1894.

byleby spółczynniki $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ spełniały pewien układ *(U')* równań liniowych i jednorodnych w liczbie n. Ponieważ liczba p spełnia warunek (68), przeto możemy założyć, że spółczynniki $\alpha_1, \ldots \alpha_p$, nie będąc wszystkie równe zeru, spełniają jednak jednocześnie układy *(U')* i *(U'')*. Ale w takim razie zachodzą jednocześnie nierówności (8) i (69). Na podstawie tych nierówności i nierówności (62), wyprowadzamy z nierówności (67) nierówność następującą:

$$\left|\frac{J'}{J} - \frac{W'}{W}\right| < 3\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M'}\right)\frac{\mu^2}{n^{\frac{2}{3}}}. \tag{70}$$

Położmy

$$\mu = n^{\frac{2}{9}},$$

nierówności (70) i (66) dadzą nam zatem

$$\left|\frac{J'}{J} - 1\right| < \frac{B}{n^{\frac{2}{9}}}, \tag{71}$$

gdzie

$$B = 3\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M'}\right) + 4A,$$

skąd wynika, że B jest liczba zależna jedynie od powierzchni *(S)*.

Ostatecznie możemy wysłowić twierdzenie następujące:

Nierówność (71) będzie spełniona, byleby spółczynniki $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ spełniały pewne $2n$ równania liniowe i jednorodne.

Twierdzenie to rożni się tylko bardziej dokładnym kształtem od twierdzenia wysłowionego w ustępie 2.

III. Zagadnienie Robina.

Nr. 7. Nazywamy zagadnieniem Robina zagadnienie polegające na wyznaczeniu potencyału u, warstwy pojedynczej, rozpostartej na powierzchni *(S)* w taki sposób. aby było spełnione równanie:

$$\left(\frac{du}{dN}\right)_e - \left(\frac{du}{dN}\right)_i = \lambda\left\{\left(\frac{du}{dN}\right)_e + \left(\frac{du}{dN}\right)_i\right\} + 2\varphi, \tag{1}$$

gdzie λ jest dany parametr, a φ dana funkcya ciągła punktu *(S)*. Założymy, że funkcya φ jest rzeczywista, bo przypadek gdy tak nie jest, łatwo można sprowadzić do przypadku pierwszego.

Przekonajmy się, że funkcya u, jeżeli ona istnieje, jest okre-

ślona bez dwuznaczności przez równanie (1) przy wszystkich wartościach zespolonych parametru λ, oraz przy wartościach rzeczywistych, spełniających nierówność

$$|\lambda| < 1 \tag{2}$$

W tym celu uczyńmy uwagę następującą. Jeżeli przy pewnej wartości parametru:

$$\lambda = \alpha + \beta i, \tag{3}$$

gdzie α i β są część rzeczywista i część urojona liczby λ, zagadnienie Robnia posiada dwa rozwiązania, to różnica v tych rozwiązań będzie potencyałem warstwy pojedynczej rozpostartej na powierzchni (S) spełniającym warunek

$$\left(\frac{dv}{dN}\right)_e - \left(\frac{dv}{dN}\right)_i = \lambda\left\{\left(\frac{dv}{dN}\right)_e + \left(\frac{dv}{dN}\right)_i\right\} \tag{4}$$

Położmy, uwidoczniając część rzeczywistą i część urojoną funkcyi v

$$v = P + Qi \tag{5}$$

i oznaczmy całki

$$\int\left\{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2\right\} d\tau$$

$$\int\left\{\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial z}\right)^2\right\} d\tau$$

$$\int\left\{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial P}{\partial z}\frac{\partial Q}{\partial z}\right\} d\tau$$

odpowiednio przez A, B, C albo przez A', B', C' stosownie do tego czy całkowanie ma być rozpostarte na obszar (D) ograniczony powierzchnią (S) czy na obszar (D') zewnętrzny względem tej powierzchni. Z równań (3), (4) i (5) łatwo wyprowadzimy związki następujące:

$$A' + A = \alpha(A' - A) - \beta(C' - C)$$
$$B' + B = \alpha(B' - B) + \beta(C' - C)$$
$$C' + C = \alpha(C' - C) - \beta(B' - B)$$
$$C' + C = \alpha(C' - C) + \beta(A' - A)$$

Dodając stronami dwa pierwsze równania, a odejmując stronami dwa ostatnie, znajdziemy:

$$A' + B' + A + B = \alpha\{A' + B' - (A + B)\} \tag{6}$$

$$0 = \beta\{A' + B' - (A + B)\} \tag{7}$$

Ponieważ funkcya v nie jest identyczna z liczbą zero, przeto lewa strona równania (6) jest liczba dodatnia odmienna od zera. Z tego zaś wynika, że mamy

$$A' + B' - (A + B) =|= 0;$$

mamy więc, na podstawie równania (7)

$$\beta = 0. \tag{8}$$

Następnie można równanie (6) napisać tak:

$$(1 + \alpha)(A + B) + = (\alpha - 1)(A' + B'). \tag{9}$$

Ponieważ żadna z liczb A, B, A' i B' odjemną być nie może, przeto będzie:

$$(\alpha - 1)(\alpha + 1) \geqslant 0,$$

skąd wynika

$$|\alpha| \geqslant 1. \tag{10}$$

Równanie (8) i nierówność (10) wyrażają właśnie twierdzenie, o które nam chodziło. Można jeszcze dodać, że nie może być

$$\alpha = -1.$$

Istotnie mielibyśmy zatem na podstawie równania (9):

$$A' + B' = 0.$$

Skąd by wynikło, że po zewnętrznej stronie powierzchni *(S)*, funkcya v ma wartość stałą. Ale ta funkcya ma wartość zero w nieskończoności; musiała by więc ona być zerem w całym obszarze zewnętrznym względem powierzchni *(S)*. Ponieważ zaś funkcya v jest ciągłą, nawet w sąsiedztwie powierzchni *(S)*, przeto musiałaby ona być zerem na samej powierzchni *(S)*, a więc także i w całym obszarze ograniczonym tą powierzchnią. Ostatecznie widzimy, że założenie takie:

$$\alpha = -1$$

pociągałoby za sobą równanie

$$v = 0$$

w całej przestrzeni. Z tego zaś wynika słuszność uwagi, o usprawiedliwienie której nam chodziło.

Nr. 8. Spróbójmy rozwinąć funkcyę u w szereg potęgowy według parametru λ i połóżmy w tym celu:

$$u = \sum_{k=0} u_k \lambda^k \tag{10}$$

Równanie

$$\Delta u = 0$$

i równanie (1) dadzą nam:

$$\Delta u_k = 0 \qquad (k = 0, 1, 2 \ldots) \tag{11}$$

$$\begin{cases} \left(\frac{du_0}{dN}\right)_e - \left(\frac{du_0}{dN}\right)_i = 2\varphi \\ \left(\frac{du_k}{dN}\right)_e - \left(\frac{du_k}{dN}\right)_i = \left(\frac{du_{k-1}}{dN}\right)_e + \left(\frac{du_{k-1}}{dN}\right)_i \qquad (k = 1, 2, 3 \ldots) \end{cases} \tag{12}$$

Połóżmy

$$\begin{cases} \rho_0 = \varphi \\ 2\rho_k = \left(\frac{du_{k-1}}{dN}\right)_e + \left(\frac{du_{k-1}}{dN}\right)_i \end{cases} \tag{13}$$

Oczywiście będziemy mieli

$$u_k = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} \rho_k \frac{ds}{r} \qquad (k = 0, 1, 2 \ldots), \tag{14}$$

gdzie r jest odległość punktu x, y, z od elementu ds powierzchni (S). Widzimy z tego, że łatwo można będzie kolejno obliczyć wszystkie wyrazy ciągów

$$u_0, u_1, u_2, \ldots \tag{15}$$

i

$$\rho_0, \rho_1, \rho_2 \ldots \tag{16}$$

Oznaczmy przez l promień zbieżności szeregu (10), a przez l' promień zbieżności szeregu

$$\rho = \sum_{k=0}^{\infty} \rho_k \lambda^k. \tag{17}$$

Zamierzamy okazać, że jest:

$$l = l', \tag{18}$$

Oznaczmy przez l'' jakąkolwiek liczbę dodatnią spełniającą nierówność

$$l'' < l'. \tag{19}$$

Będzie więc istnieć pewna liczba dodatnia i stała A taka, aby było:

$$|\rho_k| < \frac{A}{l''^k}.$$

znajdziemy zatem na podstawie wzoru (14):

$$|u_k| < \frac{AB}{l''^k}, \tag{19a}$$

gdzie B oznacza maximum funkcyi

$$\frac{1}{2\pi}\int_{(S)} \frac{ds}{r}$$

Z nierówności (19a) wynika, że promień zbieżności szeregu (10) co najmniej równa się l''. Innemi słowami:

$$l \geq l''. \tag{20}$$

Widzimy więc, że jakkolwiek mała byłaby różnica

$$l' - l'',$$

zawsze nierówność (19) pociągać będzie za sobą nierówność (20). Tak zaś być może tylko pod warunkiem

$$l > l'. \tag{21}$$

Aby pójść dalej, oznaczmy przez μ liczbę dodatnią, którą bliżej określimy później i połóżmy

$$v_k = \frac{1}{2\pi}\int_{(S)} \rho_k \frac{e^{\mu r}}{r} ds, \tag{22}$$

$$w_k = v_k - u_k. \tag{23}$$

Ponieważ mamy

$$\Delta v_k - \mu^2 v_k = 0, \tag{24}$$

przeto będzie:

$$\Delta w_k - \mu^2 w_k - \mu^2 u_k = 0. \tag{25}$$

Połóżmy

$$w_k' = -\frac{\mu^2}{4\pi}\int_{(D+D')} u_k \frac{e^{\mu r}}{r} d\tau \tag{26}$$

gdzie r oznacza odległość punktu x, y, z od elementu przestrzeni $d\tau$ i gdzie wskaźnik $(D + D')$ oznacza, że całkowanie ma być rozciągnięte na całą przestrzeń. Łatwo jest widzieć, że

$$w_k = w_k'.$$

Istotnie funkcya w_k ma własności następujące:

1) ona jest ciągła w całej przestrzeni;

2) w nieskończoności bezwzględne wartości stosunków:

$$w_k : \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}; \quad \frac{\partial w_k}{\partial x} : \frac{1}{x^2+y^2+z^2}; \quad \frac{\partial w_k}{\partial y} : \frac{1}{x^2+y^2+z^2};$$
$$\frac{\partial w_k}{\partial z} : \frac{1}{x^2+y^2+z^2}$$

pozostają skończone;

3) nareszcie ta funkcya spełnia warunek:

$$\left(\frac{dw}{dN}\right)_e = \left(\frac{dw}{dN}\right)_i. \tag{27}$$

Z drugiej zaś strony funkcya w' ma też same własności i spełnia równanie:

$$\Delta w' - \mu^2 w' - \mu^2 u_k = 0.$$

Jeżeli więc położymy:

$$\varphi = w - w',$$

to funkcya φ będzie spełniać w każdym punkcie nie położonym na powierzchni (S) równanie

$$\Delta\varphi - \mu^2\varphi = 0$$

i będzie prócz tego posiadać trzy wyżej nadmienione własności funkcyi w. Ztąd natychmiast wynika równanie:

$$\int_{(D+D')}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 + \mu^2\varphi^2\right\} d\tau = 0$$

a przeto

$$\varphi = 0$$

w całej przestrzeni. Innemi słowami mamy

$$w = w',$$

co było do okazania. Mamy więc na podstawie wzoru (26)

$$w_k = -\frac{\mu^2}{4\pi}\int_{(D+D')} u_k \frac{e^{-\mu r}}{r}\, d\tau, \tag{28}$$

Na podstawie wzorów (13), (23) i (27) znajdziemy:

$$2\rho_{k+1} = \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e + \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i - 2\left(\frac{dw}{dN}\right)_i. \tag{29}$$

Oznaczmy przez δ_k' maximum bezwzględnej wartości funkcyi ρ_k a przez δ_k maximum bezwzględnej wartości funkcyi u_k. Łatwo przekonamy się, że zachodzą nierówności:

$$\left|\left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e + \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i\right| < \frac{2A}{\mu}\delta_k'$$

$$\left|\left(\frac{dw}{dN}\right)_i\right| < 2\delta_k\mu,$$

gdzie A jest liczba zależna jedynie od powierzchni (S).

Na podstawie tych nierówności wyprowadzamy z równania (29) nierówność:

$$\delta'_{k+1} < \frac{A}{\mu}\delta'_k + 2\mu\delta_k,$$

skąd kładąc

$$\mu = 2Al,$$

otrzymujemy

$$\delta'_{k+1} < \frac{1}{2l}\delta'_k + 4Al\delta_k. \tag{30}$$

Oznaczmy przez t jakąkolwiek liczbę dodatnią spełniającą nierówność

$$t < l. \tag{31}$$

Z nierówności (30) łatwo wyprowadzamy

$$\sum_{k=0}^{n} \delta'_k t^k - \delta_0 < \frac{t}{2l} \sum_{k=0}^{n} \delta'_k t^k - \frac{t}{2l} \delta'_n t^n + 4 A l t \sum_{k=0}^{n-1} \delta_k t^k,$$

skąd, à fortiori,

$$\sum_{k=0}^{n} \delta'_k l^k - \delta_0 < \frac{t}{2l} \sum_{k=0}^{n} \delta'_k t^k + 4 A l t \sum_{k=0}^{n-1} \delta_k t^k$$

z tej nierówności otrzymujemy uwzględniając nierówność (31):

$$\frac{1}{2} \sum_{k=0}^{n} \delta'_k t^k < \delta_0 + 4 A l^2 \sum_{k=0}^{n-1} \delta_k t^k, \tag{32}$$

Ponieważ szereg

$$\sum_{k=0}^{\infty} \delta_k t^k$$

jest zbieżny pod warunkiem (31), przeto z nierówności (32) wynika konsekwencya następująca: biorąc na n dowolnie wielką wartość będziemy mieli:

$$\sum_{k=0}^{n} \delta'_k t^k < 2 \delta_0 + 8 A l^2 \sum_{k=0}^{\infty} \delta_k t^k,$$

a z tego wynika, że szereg o wyrazach dodatnich

$$\sum_{k=0}^{\infty} \delta'_k t^k$$

jest zbieżny, byleby nierówność (31) pierwsza była spełniona. Z tegoż wyprowadzamy natychmiast wniosek następujący: promień zbieżności szeregu (17) nie jest mniejszy od promienia zbieżności szeregu (10); czyli

$$l' \geq l, \tag{33}$$

Z nierówności (21) i (33) wynika, że

$$l' = l,$$

co było do okazania.

Zanim zakończymy niniejszy ustęp zrobimy jeszcze parę uwag.

Na podstawie wzorów (13) i (14) mamy:

$$\left(\frac{du_k}{dN}\right)_e + \left(\frac{du_k}{dN}\right)_i = 2\rho_{k+1}$$

$$\left(\frac{du_k}{dN}\right)_e - \left(\frac{du_k}{dN}\right)_i = 2\rho_k$$

skąd

$$\left(\frac{du_k}{dN}\right)_e = \rho_k + \rho_{k+1}$$

$$\left(\frac{du_k}{dN}\right)_i = -\rho_k + \rho_{k+1}$$

z tych wzorów wynika, że promienie zbieżności szeregów:

$$(34)\qquad \begin{cases} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{du_k}{dN}\right)_i \lambda_k, \\ \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{du_k}{dN}\right)_e \lambda_k, \end{cases}$$

równają się promieniowi zbieżności szeregów (10) i (17).

Następnie zwróćmy uwagę na to, że maximum bezwzględnej wartości swojej funkcya u_k zawsze osiąga w jakimś punkcie powierzchni *(S)*. Przeto, jeżeli oznaczymy przez $(u_k)_s$ wartość funkcyi u_k na powierzchni *(S)*, to możemy powiedzieć, że promień zbieżności szeregu (10) równa się promieniowi zbieżności szeregu

$$(35)\qquad \sum_{k=0}^{\infty} (u_k)_s \lambda^k.$$

Z wszystkiego, cośmy w ustępie niniejszym okazali, łatwo wyprowadzić wniosek następujący, który będzie podstawą dalszych ustępów.

Jeżeli pod warunkiem:

$$(36)\qquad |\lambda| < l$$

szereg (35) jest jednostajnie zbieżny na całej powierzchni *(S)*, to pod warunkiem (36): 1) wzór

$$(37)\qquad u = \frac{1}{2\pi}\int_{(S)} \rho \frac{ds}{r}$$

gdzie ρ jest funkcya określona szeregiem (17), określa funkcyę u, na znalezieniu której polega zagadnienie Robina; 2) funkcya u określona wzorem (37) jest identyczna sumie szeregu (10).

Nr. 8. Połóżmy w równaniach (18) i (19) rozdziału poprzedniego

$$\omega = \varphi$$
$$\mu = 0,$$

otrzymamy wtedy

$$v_k = u_k$$

i całki $W_{k.j}$ i $W'_{k.j}$ staną się identyczne całkom $I_{k.j}$ i $I'_{k.j}$ określonym przez równania

$$J_{k.j} = \int_{(D)} \left\{ \frac{du_k}{dx}\frac{du_j}{dx} + \frac{du_k}{dy}\frac{du_j}{dy} + \frac{du_k}{dz}\frac{du_j}{dz} \right\} d\tau$$

$$J'_{k.j} = \int_{(D')} \left\{ \frac{du_k}{dx}\frac{du_j}{dx} + \frac{du_k}{dy}\frac{du_j}{dy} + \frac{du_k}{dz}\frac{du_j}{dz} \right\} d\tau.$$

Poincaré [1]) pierwszy uważał powyższe całki i uwidocznił ważną ich rolę w badaniu zbieżności szeregu (35).

Przypominając sobie rezultaty otrzymane w ustępie 4. przekonamy się, że równanie

$$j + k = j' + k'$$

pociąga za sobą równania

$$J_{k.j} = J_{k'.j'};\ J'_{k.j} = J'_{k'.j'};$$

fakt ten upoważnia nas do wprowadzenia zmiany oznaczeń określonej równaniami

$$J_{k.j} = J_{k+j};\ J'_{k.j} = J'_{k+j}.$$

Zwróćmy się do związków (33), (34), (35) i (36) rozdziału poprzedniego. Te związki dadzą nam obecnie:

$$J'_k + J_k = J'_{k-1} - J_{k-1}, \tag{38}$$

$$(J'_{2n+1} + J_{2n+1})^2 < (J'_{2n} + J_{2n})(J'_{2n+2} + J_{2n+2}), \tag{39}$$

---

[1]) Poincaré. La méthode de Neumann et la problème de Dirichlet. Acta Mathématica 1896.

$$(40)\qquad (J'_{2n}+J_{2n})^2 < (J'_{2n-2}+J_{2n-2})(J'_{2n+2})+J_{2n+2}),$$

$$(41)\qquad \left(\frac{J'_{2n}-J_{2n}}{J'_{2n}+J_{2n}}\right)^2 < \frac{I'_{2n-2}+I_{2n+2}}{J'_{2n}+J_{2n}}.$$

Na podstawie równania (38) i definicyi całek I'_k i I_k znajdujemy:

$$J'_{2n}+J_{2n}=\int\limits_{(D')}\left\{\frac{\partial u_n}{\partial x}\frac{\partial u_{n-1}}{\partial x}+\frac{\partial u_n}{\partial y}\frac{\partial u_{n-1}}{\partial y}+\frac{\partial u_n}{\partial z}\frac{\partial u_{n-1}}{\partial z}\right\}d\tau',$$

$$+\int\limits_{(D)}\left\{\frac{\partial u_n}{\partial x}\frac{\partial u_{n-1}}{\partial x}+\frac{\partial u_n}{\partial y}\frac{\partial u_{n-1}}{\partial y}+\frac{\partial u_n}{\partial z}\frac{\partial u_{n-1}}{\partial z}\right\}d\tau,$$

skąd, na podstawie twierdzenia Schwarza:

$$(J'_{2n}+J_{2n})^2 < (J'_{2n}+J_{2n})(J'_{2n-2}+J_{2n-2}),$$

czyli:

$$(42)\qquad J'_{2n}+J_{2n} < J'_{2n-2}+J'_{2n-2}.$$

Nierówności (40) i (42) doprowadzają do wniosku następującego: ciąg

$$(43)\qquad \frac{J'_0+J_0}{J'_2+J_2},\ \frac{J'_2+J_2}{J'_4+J_4},\ \frac{J'_4+J_4}{J'_6+J_6},\cdots$$

jest malejący i zbieżny, a granica tego ciągu nie jest mniejsza od jedności.

Zamierzam okazać, że granica ciągu (43) równa się liczbie l^2, oznaczając, jak wyżej, przez l promień zbieżności szeregu (35).

Oznaczmy przez R liczbę dodatnią taką, aby wyraz R^2 był granicą ciągu (43). Łatwo widzieć, że musi być:

$$(44)\qquad R \geq l.$$

Aby się o tem przekonać, wypada tylko uprzytomnić sobie rozumowanie, które nam pozwoliło okazać, że granica ciągu (37) rozdziału poprzedniego, nie może być mniejszą od kwadratu promienia zbieżności szeregów (24) i przypomnieć sobie prócz tego, że promienie zbieżności szeregów (34) równają się promieniowi zbieżności szeregu (35).

Przekonamy się teraz, że mamy:

$$(45)\qquad R \leq l.$$

W tym celu zwróćmy się do twierdzenia następującego, odkrytego przez Steklowa [1]). Oznaczmy przez $\psi(x, y, z)$ funkcyę rzeczywistą spółrzędnych x, y, z spełniającą warunki następujące:

1) Istnieje pewna liczba stała dodatnia A taka, aby było:

$$|\psi(x, y, z)| < \frac{A}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}.$$

2) Funkcya ψ jest ciągła, nawet w sąsiedztwie powierzchni (S).

3) W każdym punkcie nie leżącym na powierzchni (S) funkcya ψ posiada pochodne ciągłe pierwszego rzędu.

Będziemy tedy mieli:

$$L \int_{(D+D')} \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau > \int_{(S)} (\psi)_s^2 \, ds, \qquad (46)$$

gdzie L jest pewna liczba dodatnia, zależąca wyłącznie od powierzchni (S).

Do dowodu danego przez Steklowa wkradł się błąd w jednym z drugorzędnych punktów samego dowodu.

Przytoczymy więc dowód Steklowa z odpowiedniem sprostowaniem.

Połóżmy:

$$v = \frac{1}{4\pi} \int_{(S)} (\psi)_s \frac{ds}{r}, \qquad (47)$$

oznaczając przez r odległość punktu (x, y, z) od elementu ds. Mamy:

$$\int_{(D+D')} \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial z}\frac{\partial v}{\partial z} \right\} d\tau = \int_{(S)} (\psi)_s \left\{ \left(\frac{dv}{dN}\right)_e - \left(\frac{dv}{dN}\right)_i \right\} ds,$$

$$= \int_{(S)} (\psi)_s^2 \, ds,$$

---

[1]) Steckloff. La méthodes générales pour résondre les problèmes fondamentaux de la Physique mathématique. Annales de la Faculthé des Sciences de Toulouse. 2e Serie. T. II.

skąd na podstawie twierdzenia Schwarza:

$$\left\{\int_{(S)} (\psi)_s^2\, ds\right\}^2 < \iint_{(D+D')} \left\{\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2\right\} d\tau \iint_{(D+D')} \left\{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \right.$$

(48)

$$\left. + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2\right\} d\tau.$$

Z drugiej strony mamy:

$$\iint_{(D+D')} \left\{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2\right\} d\tau = \int_{(S)} (v)_s \left\{\left(\frac{dv}{Nd}\right)_e - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{dv}{dN}\right)_i\right\} ds = \int_{(S)} (v)_s\, (\psi)_s\, ds,$$

skąd

$$\text{(49)} \quad \left\{\iint_{(D+D')} \left\{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2\right\} d\tau\right\}^2 < \int_{(S)} (v)_s^2\, ds \int_{(S)} (\psi)_s^2\, ds.$$

Uważajmy następnie, że wzór (47) można napisać takim kształtem:

$$v = \frac{1}{4\pi} \int_{(S)} \frac{(\psi)_s}{\sqrt{r}} \frac{ds}{\sqrt{r}},$$

skąd

$$v^2 < \frac{1}{4\pi} \int_{(S)} \frac{(\psi)_s^2}{r}\, ds \cdot \frac{1}{4\pi} \int_{(S)} \frac{ds}{r},$$

a stąd

$$\text{(50)} \quad v^2 < \frac{L}{4\pi} \int_{(S)} \frac{(\psi)_s^2\, ds}{r},$$

gdzie L oznacza maximum [1]) funkcyi

$$\frac{1}{4\pi} \int \frac{ds}{r}.$$

Oznaczmy przez $(v)'_s$ wartość funkcyi v w jakimkolwiek punkcie powierzchni (S) i niech ds' będzie element tej powierzchni

[1]) Błąd popełniony przez Steklowa na tem polega, że on pisze $L \leq d$, oznaczając przez d maximum odległości dwóch punktów powierzchni (S). Ta zaś nierówność nie dla wszystkich powierzchni będzie spełniona.

należący do uważanego punktu. Z nierówności (50) wyprowadzamy łatwo:

$$\int_{(S)} (v)_s'^2\, ds' < \frac{L}{4\pi} \int_{(S)} ds' \int_{(S)} \frac{(\psi)_s^2\, ds}{r}$$

czyli

$$\int_{(S)} (v)_s'^2\, ds' < \frac{L}{4\pi} \int_{(S)} (\psi)_s^2\, ds \int_{(S)} \frac{ds'}{r},$$

skąd

$$\int_{(S)} (v)_s^2\, ds = \int_{(S)} (v)_s'^2\, ds' < L^2 \int_{(S)} (\psi)_s^2\, ds,$$

Na podstawie tej nierówności wyprowadzamy z nierówności (49):

$$\int_{(D+D')} \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau < L \int_{(S)} (\psi)_s^2\, ds,$$

skąd, uwzględniając nierówność (48), otrzymujemy nierówność (46), którą chcieliśmy udowodnić.

Aby pójść dalej, uważajmy, że na podstawie [1]) równań (12), (13) i (14), mamy równanie:

$$(u_k)_s = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} (u_{k-1})_s \frac{\cos\beta}{r^2}\, ds' \qquad (k = 1, 2, 3) \ldots \qquad (51)$$

gdzie r oznacza odległość punktu A', do którego się odnoszą $(V_{k-1})_s$ i ds' od punktu A, do którego się odnosi $(V_k)_s$, a β kąt między normalną wewnętrzną w punkcie A' i osią $A'A$.

Połóżmy

$$I_{2n} = \int_{(S)} (u_n)^2_s\, ds$$

i oznaczmy przez δ_k maximum bezwzględnej wartości funkcyi $(u_k)_s$. Łatwo wyprowadzić ze wzorów (51), że:

$$\delta_k < a_1 \delta_{k-1} + a_2 \sqrt{I_{2k-2}} \left| \log \frac{a_3}{\rho} \right|, \qquad (52)$$

gdzie a_1, a_2, a_3 są liczby dodatnie, zależące jedynie od powierzchni (S), a ρ jest liczba dodatnia dowolna.

Mamy, na podstawie twierdzenia Stekloffa, zawierającego się w nierówności (46):

$$I_{2k-2} < L\,(J'_{2k-2} + J_{2k-2})$$

[1]) Stekloff loc. cit.

przeto na podstawie nierówności (52):

$$\delta_k < a_1 \rho\, \delta_{k-1} + a_2 \left| log \frac{a_3}{\rho} \right| L \sqrt{J'_{2k-2} + J_{2k-2}}$$

Przypomnijmy sobie obecnie, że R^2 jest granica ciągu (43) i połóżmy

$$a_1 \rho = \frac{1}{2R},$$

otrzymamy

$$\delta_k < \frac{1}{2R} \delta_{k-1} + a_2 \left| log(2a_1 a_3 R) \right| L \sqrt{J'_{2k-2} + J_{2k-2}} \tag{53}$$

Oczywista, że promień zbieżności szeregu

$$\sum_{k=0}^{\infty} t^k \sqrt{J'_{2k} + J_{2k}}$$

równa się R. Przeto, stosując nierówność (53) w sposób zupełnie analogiczny do tego, w jaki stosowaliśmy nierówność (30), przekonamy się, że promień zbieżności szeregu

$$\sum_{k=0}^{\infty} \delta_k t^k$$

nie jest mniejszym od R. Innemi słowami: nierówność (45) jest spełniona. A ponieważ nierówność (44) też istnieje, przeto

$$l = R.$$

Dochodzimy więc do wniosku następującego:

Granica ciągu (43) równa się kwadratowi promienia zbieżności szerego (35).

A to właśnie było do okazania.

Nr. 9. Oznaczmy przez $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_p$, p dowolnie danych funkcyj ciągłych i rzeczywistych punktu powierzchni *(S)*, a przez $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_p$, p spółczynników nieokreślonych i połóżmy we wzorach ustępu (7)

$$\varphi = \sum_{i=1}^{p} \alpha_i \varphi_i, \tag{54}$$

otrzymamy zatem

$$\rho_k = \sum_{i=1}^{p} \alpha_i \rho_k^{(i)}, \tag{55}$$

gdzie $\rho_k^{(i)}$ jest funkcya, w którą przechodzi funkcya ρ_k, gdy zastępujemy funkcyę φ przez funkcyę φ_i. Załóżmy, że mamy

$$p \geq n\,4 + 1, \tag{56}$$

gdzie n jest liczba całkowita i dodatnia większa od pewnej liczby n_0, zależącej jedynie od powierzchni *(S)*. Zamierzam okazać, że zawsze można będzie w taki sposób wyznaczyć spółczynniki α_i, aby promień zbieżności l szeregu (17) spełniał nierówność

$$l \geq C n^{\frac{2}{9}}, \tag{57}$$

gdzie C jest pewna stała, zależąca jedynie od powierzchni *(S)*.

Jeżeliby można było tak wyznaczyć spółczynniki α_i, aby dla pewnej wartości k_0 liczby k było na całej powierzchni *(S)*

$$\rho_{k_0} = 0,$$

to przy takim wyborze powyższych spółczynników wszystkie wyrazy szeregu (17), poczynając od wyrazu rzędu $k_0 + 1$, byłyby zerami i szereg byłby zbieżny, jakieby wartości nie brać na λ (w uważanym przypadku ten szereg zredukowałby się na wielomian całkowity względem λ). Z tego wynika, że możemy przy naszem badaniu założyć, że omówiona okoliczność sią nie nadarza. Innemi słowami założymy, że funkcye

$$\rho_k^{(1)}, \rho_k^{(2)}, \ldots \rho_k^{(p)}$$

są liniowo niezależne, jakąkolwiekby wartość wziąć na k.

Oznaczmy przez t i t' dwa spółczynniki rzeczywiste niezależne od $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_p$ i połóżmy

$$\sigma = t\rho_k + t'\rho_{k+1}$$

$$\psi = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} \frac{\sigma}{r}\, ds$$

$$\Upsilon = \int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau$$

$$\Upsilon' = \int_{(D')} \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 \right\} d\tau'$$

Na podstawie twierdzenia zawartego w nierówności (71) rozdziału poprzedniego będziemy mieli

$$\left| \frac{\Upsilon'}{\Upsilon} - 1 \right| < \frac{B}{n^{\frac{2}{9}}} \tag{58}$$

byleby spółczynniki $\alpha_1, \ldots \alpha_r$ spełniały pewne $2n$ równania liniowe i jednorodne.

Te równania można napisać następującym kształtem:

$$tF_i + t'F'_i = 0 \qquad (i = 1, 2, 3, \ldots 2n), \tag{59}$$

gdzie F_i i F'_i są funkcye liniowe i jednorodne liczb $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ o spółczynikach niezależnych od t i t'. Wyznaczmy spółczynniki $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ w taki sposób, abyśmy mieli

$$F_i = F'_i = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots 2n)$$

i aby przytem te spółczynniki nie wszystkie były zerami. To możemy osiągnąć, bo mamy $4n$ równań liniowych i jednorodnych o $4n + 1$ co najmniej niewiadomych. W takim razie, jakiekolwiek wartości byśmy przypisali spółczynnikom t i t', równania (59) będą spełnione. Przeto przy dowolnych wartościach na t i t' nierówność (58) będzie spełniona. Załóżmy, że

$$\frac{B}{n^{\frac{1}{2}}} < 1$$

i połóżmy

$$q = 1 - \frac{B}{n^{\frac{1}{2}}} \tag{60}$$

Znajdziemy na podstawie nierówności (58)

$$\begin{cases} \Upsilon - q\Upsilon' > 0 \\ \Upsilon' - q\Upsilon > 0 \end{cases} \tag{61}$$

i te nierówności będą spełnione przy dowolnych wartościach na t i t'.

Mamy

$$\Upsilon = t^2 J_{2k} + 2tt' J_{2k+1} + t'^2 J_{2k+2}$$
$$\Upsilon' = t^2 J'_{2k} + 2tt' J'_{2k+1} + t'^2 J'_{2k+2}$$

Przeto na podstawie nierówności (61):

$$\begin{aligned} &t^2(J_{2k} - qJ'_{2k}) + 2tt'(J_{2k+1} - qJ'_{2k+1}) + t'^2(J_{2k+2} - qJ'_{2k+2}) > 0 \\ &t^2(J'_{2k} - qJ_{2k}) + 2tt'(J'_{2k+1} - qJ_{2k+1}) + t'^2(J'_{2k+2} - qJ_{2k+2}) > 0 \end{aligned} \tag{62}$$

gdzie t i t' mają zupełnie dowolne wartości rzeczywiste. Pisząc [1]) w ostatniej nierówności zamiast t', $-t'$, znajdziemy:

$$t^2(J'_{2k} - qJ_{2k}) - 2tt'(J'_{2k+1} - qJ_{2k+1}) + t'^2(J'_{2k+2} - qJ_{2k+2}) > 0 \tag{63}$$

[1]) Porównaj Poincaré: Sur le problème de Dirichlet et la méthode de Neumann, str 96, Acta mathématica 1896.

którato nierówność będzie też spełniona przy dowolnych wartościach na t i t'.

Dodając do siebie stronami nierówności (62) i (63) otrzymamy:

$$t^2(1-q)(J_{2k}+J'_{2k})+2tt'(1+q)(J_{2k+1}-J'_{2k+1})+t'^2(1-q)(J_{2k+2}+J'_{2k+2})>0$$

A ponieważ ta nierówność będzie spełniona jakiekolwiekby wartości nadawać liczbom t i t', przeto

$$(1+q)^2(J_{2k+1}-J'_{2k+1})^2<(1-q)^2(J_{2k}+J'_{2k})(J_{2k+2}+J'_{2k+2}).$$

Skąd, uwzględniając związek (38), otrzymujemy ostatecznie

$$J_{2k+2}+J'_{2k+2}<\frac{1-q}{1+q}(J_{2k}+J'_{2k}). \tag{64}$$

Z tego można wywnioskować, że stosunki między spółczynnikami $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ tak mogą być wyznaczone, aby granica l^2 ciągu (43) spełniała nierówność

$$l^2\geq\frac{(1+q)^2}{(1-q)^2}. \tag{65}$$

Aby okazać, że tak jest, użyjemy rozumowanie zupełnie analogiczne do tego, które Poincaré [1]) stosował przy innej sposobności.

Uważajmy $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_p$ za spółrzędne jednorodne punktu w przestrzeni T o $p-1$ wymiarach. Aby nierówność (64) była spełniona, potrzeba i wystarcza, by punkt $(\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_p)$ należał do pewnego obszaru T_k, znajdującego się w przestrzeni T. Uważajmy ciąg

$$T_1, T_2, T_3, T_4, \ldots$$

Z tego, że ciąg (43) jest malejący wynika, że każdy obszar T_k jest częścią obszaru T_{k-1}, albo się z nim zlewa. Przeto gdy k rośnie nieograniczenie, obszar T_k zmierza do pewnego obszaru T_0, mogącego się redukować na jeden punkt, położony w przestrzeni T. Oczywista, że wyznaczywszy stosunki między spółczynnikami $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ w taki sposób, aby punkt $(\alpha_1, \ldots \alpha_p)$ należał do obszaru T_0, będziemy mieli nierówność (64) przy dowolnej wartości na k. A z tego natychmiast wynika, że, jakeśmy zapowiedzieli, nierówność (65) będzie spełniona przy stosownie dobranych stosunkach

[1]) Poincaré: Sur les équations de la Physique. Rendiconti del Circolo matematico di Palermo 1894.

między spółczynnikami $\alpha_1, \ldots \alpha_p$. Istotnie aby tak było, trzeba tylko, by punkt $(\alpha_1, \ldots \alpha_p)$ należał do obszaru T_0.

Na podstawie tylko co udowodnionego twierdzenia i wyników wyprowadzonych w ustępach 7 i 8 możemy wysłowić takie twierdzenie: stosunki spółczynników $\alpha_1, \ldots \alpha_p$ tak mogą być wyznaczone, aby promień zbieżności l szeregu (10a) spełniał nierówność

$$l \geq \frac{1+q}{1-q}.$$

Ta zaś nierówność może być napisana na podstawie równania (60) w kształcie (57). W tem właśnie zawiera się twierdzenie, o które nam chodziło.

Nr. 10. Widzieliśmy, że granica ciągu (43) nie jest w żadnym razie mniejsza od jedności, przeto na podstawie rezultatów otrzymanych w ustępie 8 funkcya u określona równaniu (1) istnieje i może być rozwinięta w szereg potęgowy według λ, zbieżny z pewnością pod warunkiem

$$|\lambda| < 1. \tag{66}$$

Szereg ten określa element pewnej funkcyi analitycznej parametru λ. Tę funkcyę przedstawimy przez symbol $[\varphi, \lambda]$.

Przystępujemy obecnie do badania funkcyi $[\varphi, \lambda]$ stosując metodę zupełnie analogiczną do metody użytej w innej kwestyi przez Poincarégo [1]).

Połóżmy

$$w_j = \sum_{k=j}^{\infty} u_k \lambda^k \qquad (j = 1, 2, 3, \ldots, p-1), \tag{67}$$

gdzie p jest liczbą całkowitą i dodatnią, spełniającą nierówność (56). Mamy:

$$u = [\varphi, \lambda]$$
$$w_j = [\rho_j, \lambda],$$

Przeto kładąc

$$w = \alpha_1 u + \sum_{j=1}^{p-1} \alpha_{j+1} w_j,$$

znajdziemy:

$$w = [\alpha_1 \varphi + \sum_{j=1}^{p-1} \rho_{j+1} w_j, \lambda].$$

[1]) Poincarè: Sur les équations de la Physique. Rendiconti del Circolo matematico di Palermo 1894.

Na podstawie ustępu poprzedniego możemy stosunki między spółczynnikami $\alpha_1, \ldots, \alpha_p$ tak wyznaczyć, aby funkcya w była holomorficzna na płaszczyznie zmiennej, zespolonej λ w całym obszarze koła (Σ), którego środek znajduje się w początku spółrzędnych, a którego promień l spełnia nierówność (57). Założymy, że stosunki powyższe tak są dobrane, aby rzeczona okoliczność się nadarzyła.

Z równań (67) otrzymujemy:

$$\begin{cases} u - \lambda w_1 = u_0 \\ w_j - \lambda w_{j+1} = u_j \qquad (j = 1, 2, \ldots, p-2). \end{cases} \tag{67a}$$

Równania (67) i (67a) stanowią razem układ p równań liniowych o niewiadomych

$$u, w_1, w_2, \ldots, w_{p-1}$$

Wyznacznik tych równań jest:

$$F(\lambda) = \begin{vmatrix} \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots\ldots\ldots, \alpha_p \\ 1, -\lambda, 0, \ldots\ldots\ldots, 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ 0, 0, 0, \ldots\ldots, 0, 1, -\lambda \end{vmatrix} = \sum_{j=1}^{p} \alpha_j (-\lambda)^{p-j}.$$

Przeto wyznacznik ten nie jest tożsamościowo równy zero. Otrzymamy więc na niewiadomą u wartość takiego kształtu:

$$u = \frac{\Phi(x, y, z, \lambda)}{F(\lambda)}, \tag{68}$$

gdzie Φ jest funkcya holomorficzna względem λ w całym obszarze wyżej uważanego koła (Σ). Z tego wnosimy, że funkcya u uważana za funkcyę parametru zespolonego λ w całym obszarze koła (Σ) nie może mieć innych osobliwych punktów, prócz biegunów. Ponieważ zaś liczba całkowita i dodatnia n jest dowolna, ponieważ więc na podstawie nierówności (57) promień l koła (Σ) jest dowolnie wielki, przeto w całej płaszczyznie zmiennej zespolonej λ funkcya u jest meromorficzna, mogąca mieć punkt istotnie osobliwy tylko w nieskończoności.

Nr. 17. Przystępujemy obecnie do badania biegunów funkcyi u. Uważajmy w tym celu, że pochodne

$$\left(\frac{dw}{d\bar{N}}\right)_e \text{ i } \left(\frac{dw}{d\bar{N}}\right)_i$$

funkcyi w, określonej wzorem (68), są funkcye holomorficzne pa-

rametru λ w całym obszarze koła (Σ); wynika to natychmiast z twierdzeń dowiedzionych w ustępie 8. Z tego zaś wnosimy, że pochodne

$$\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e \text{ i } \left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i$$

są funkcye holomorficzne parametru λ w całym obszarze koła (Σ). Będziemy więc mieli, na podstawie równań (68) i (1), w całym obszarze koła (Σ):

$$\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e - \left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i = \lambda\left\{\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e - \left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i\right\} + 2\varphi F(\lambda). \tag{69}$$

Ze wzoru (68) wnosimy, że bieguny funkcyi u, położonej wewnątrz koła (Σ) są pierwiastkami równania

$$F(\lambda) = 0. \tag{70}$$

Zamierzamy okazać, że każdy biegun funkcyi u jest pojedyńczy. Załóżmy w tym celu, że iloraz znajdujący się po prawej stronie równania (68) jest nieprzywiedlny i okażmy, że wówczas równanie (70) nie może mieć pierwiastków wielokrotnych w obrębie koła (Σ).

Przypuśćmy na chwilę, że to twierdzenie nie jest słuszne i że przeto równanie (70) ma wewnątrz koła (Σ), pierwiastek λ_1, którego stopień wielokrotności nie mniejszy jest od liczby 2 Znajdujemy, różniczkując równanie względem λ:

$$\left(\frac{d\Phi'}{dN}\right)_e - \left(\frac{d\Phi'}{dN}\right)_i = \lambda\left\{\left(\frac{d\Phi'}{dN}\right)_e + \left(\frac{d\Phi'}{dN}\right)_i\right\} +$$
$$+ \left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e + \left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i + 2\varphi F'(\lambda) \tag{71}$$

gdzie

$$\Phi' = \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda}, \quad F'(\lambda) = \frac{dF}{d\lambda}.$$

Następnie oznaczając przez Φ_1 i Φ_1' wartości funkcyj Φ i Φ', gdy bierzemy $\lambda = \lambda_1$, połóżmy w równaniach (69) (i 71) $\lambda = \lambda_1$. Znajdziemy:

$$\left\{\begin{aligned}
&\left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_e - \left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_i = \lambda_1\left\{\left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_e + \left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_i\right\}\\
&\left(\frac{d\Phi_1'}{dN}\right)_e - \left(\frac{d\Phi_1'}{dN}\right)_i = \lambda_1\left\{\left(\frac{d\Phi_1'}{dN}\right)_e + \left(\frac{d\Phi_1'}{dN}\right)_i\right\} + \\
&\qquad + \left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_e + \left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_i.
\end{aligned}\right. \tag{72}$$

Uważajmy teraz, że póki parametr λ znajduje się w obrębie koła (Σ), póty funkcye $\Phi\ (x, y, z, \lambda)$ i $\Phi'\ (x, y, z, \lambda)$ mogą być uważane jako potencyały pewnych warstw pojedynczych, rozpostartych na powierzchni (S). Przeto funkcye Φ_1 i Φ_1' mogą też być uważane za potencyały warstw pojedynczych, rozpostartych na powierzchni (S). Mamy więc na podstawie twierdzenia Greena:

$$\int_{(S)}\left\{\Phi_1\left(\frac{d\Phi_1'}{dN}\right)_i - \Phi_1'\left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_i\right\} ds = 0.$$

$$\int_{(S)}\left\{\Phi_1\left(\frac{d\Phi_1'}{dN}\right)_e - \Phi_1'\left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_e\right\} ds = 0.$$

Uwzględniając te równania, wyprowadzamy z równań (72):

$$\int_{(S)}\left\{\left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_e + \left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_i\right\}\Phi_1\, ds = 0,$$

skąd na podstawie pierwszego z równań (72) i twierdzenia Greena:

$$\int_{(D+D')}\left\{\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial z}\right)^2\right\} d\tau = \int_{(S)}\left\{\left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_e - \left(\frac{d\Phi_1}{dN}\right)_i\right\}\Phi_1\, ds = 0.$$

Mamy więc w całej przestrzeni

$$\Phi_1 = 0,$$

a stąd wynika, że funkcya $\Phi\ (x, y, z, \lambda)$ jest podzielna przez $\lambda - \lambda_1$. Przeto założenie, że równanie (70) ma pierwiastek wielokrotny λ_1, pociąga za sobą podzielność funkcyi Φ przez czynnik $\lambda - \lambda_1$ wielomianu $F(\lambda)$. A ponieważ założyliśmy, że wyraz (68) na u jest nieprzywiedlny, widzimy, że równanie (70) nie może mieć pierwiastków wielokrotnych w obrębie koła (Σ).

Ze wszystkiego, cośmy widzieli, łatwo wyprowadzić wniosek następujący. Funkcya u określona równaniem (1) uważana za funkcyę parametru u, ma wyłącznie bieguny pojedyncze; jeżeli oznaczymy przez λ' jeden z tych biegunów, a przez v odpowiedni rezyduum, to funkcya v może być uważana za potencyał warstwy pojedynczej, rozpostartej na powierzchni (S), spełniający równanie

$$\left(\frac{dv}{dN}\right)_e - \left(\frac{dv}{dN}\right)_i = \lambda' \left\{ \left(\frac{dv}{dN}\right)_e + \left(\frac{dv}{dN}\right)_i \right\}. \tag{73}$$

Z ustępu 7 wynika, że liczba λ' zawsze musi być rzeczywista i że ta liczba, jeżeli nie jest równa $+1$, ma bezwzględną wartość większą od jedności. Przeto wszystkie bieguny funkcyi u są rzeczywiste, jeden z nich może się równać $+1$, ale wszystkie inne mają bezwzględną wartość większą od jedności. Połóżmy

$$k' = \frac{\lambda' - 1}{\lambda' + 1},$$

liczba k' będzie zawsze skończona i będzie spełniać nierówność

$$k' \geq 0; \tag{74}$$

przytem równanie (73) można będzie napisać tak:

$$\left(\frac{dv}{dN}\right)_i + k' \left(\frac{dv}{dN}\right)_e = 0. \tag{75}$$

Wszelką funkcyę v, nie równającą się tożsamościowo zeru, mogącą być uważaną za potencyał warstwy pojedynczej, rozpostartej na powierzchni (S) i spełniającą równanie (75), nazwiemy za przykładem Poincarégo funkcyą zasadniczą o liczbie charakterystycznej k'.

Uważajmy, że funkcya u parametru λ, określona przez równanie (1), musi wogóle posiadać w skończoności przynajmniej jeden punkt osobliwy, w przeciwnym bowiem razie koło zbieżności szeregu (10) miałoby nieskończenie wielki promień, a to mogłoby się nadarzyć tylko wobec szczególnych wartości funkcyi φ. Istotnie widzieliśmy, że kwadrat tego promienia zbieżności równa się granicy ciągu (43); granica zaś tego ciągu wtedy tylko przestałaby być liczbą skończoną, jeżelibyśmy mieli $u_1 = 0$, gdzie u_1 jest jedną z funkcyj określonych wzorami 14. Oczywista, że może być $u_1 = 0$ tylko w razie szczególnego wyboru funkcyi ω. Z tego wynika, że funkcye zasadnicze Poincarego istnieją.

Nr. 12. Odkładając wykład ogólnej teoryi funkcyj zasadniczych do innej pracy, poświęcamy niniejszy ustęp zbadaniu funkcyj zasadniczych, których liczba charakterystyczna jest zero, oraz zastosowaniu tych funkcyj do zagadnienia Robina. Okażemy, że te funkcye mają wyjątkowo ważne znaczenie.

Przedewszystkiem należy upewnić się, że takie funkcye istnieją. Aby to osiągnąć, trzeba tylko okazać, że funkcya φ tak może być wybrana, aby wspólna wartość promieni zbieżności szeregów (10a) i (17) równała się jedności. Łatwo się upewnimy, korzystając ze wzorów (12) i (13), że mamy:

$$\int \rho_k \, ds = \int \rho_0 \, ds = \int \varphi \, ds . \tag{76}$$

Jeżeli promień zbieżności szeregu (17) jest większy od jedności, to mamy

$$lim \{ \rho_k \}_{k = \infty} = 0 ,$$

przeto będziemy mieli:

$$lim \{ \int_{(S)} \rho_k \, ds \}_{k = \infty} = 0 .$$

A z równania (76) wynika, że powyższe równanie wtedy tylko może być spełnione, gdy mamy

$$\int_{(S)} \varphi \, ds = 0 . \tag{77}$$

Jeżeli więc funkcyę φ tak wybierzemy, abyśmy mieli:

$$\int_{(S)} \varphi \, ds = \mid = 0 ,$$

to promienie zbieżności szeregów (10a) i (17) będą się równały jedności. Okazaliśmy więc, że funkcye zasadnicze o liczbie charakterystycznej równej jedności istnieją.

Oznaczmy przez v funkcyę zasadniczą o liczbie charakterystycznej równej zeru. Mamy:

$$\left(\frac{dv}{dN} \right)_i = 0 .$$

Przeto

$$\int\int_{(D)} \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_i}{\partial z} \right)^2 \right\} d\tau = - \int_{(S)} v \left(\frac{dv}{dN} \right)_i \, ds = 0 .$$

A z tego wynika, że w całym obszarze *(D)* i na całej powierzchni *(S)* mamy:

$$v = Const.$$

Stąd natychmiast wypływa fizyczne znaczenie funkcyi v: jest to potencyał warstwy elektrycznej w równowadze, rozpostartej na powierzchni *(S)*.

Z tegoż samego faktu wnosimy jeszcze natychmiast, że stosunek dwóch funkcyj zasadniczych, których liczby charakterystyczne równają się zeru, jest liczbą stałą. Przeto, najogólniejsza funkcya zasadnicza, której liczba charakterystyczna jest zero, może być przedstawiona w kształcie $C.v$, gdzie C jest liczbą stałą.

Ze wszystkiego, cośmy widzieli, wynika, że funkcya u spełniająca równanie (1) może być przedstawiona w takim kształcie:

$$u = \frac{Cv}{\lambda - 1} + \sum_{k=0}^{\infty} u'_k \lambda^k, \tag{78}$$

przyczem wspólny promień zbieżności szeregów:

$$\begin{cases} u' = \sum_{k=0}^{\infty} u'_k \lambda^k, \\ \left(\frac{du'}{dN}\right)_i = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{du'_k}{dN}\right)_i \lambda^k, \\ \left(\frac{du'}{dN}\right)_e = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{du'_k}{dN}\right)_e \lambda_k \end{cases} \tag{79}$$

będzie większy od jedności.

Łatwo, mając funkcyę v, obliczyć stałą C. Wstawmy do równania (1) wartość funkcyi u ze wzoru (78) i uwzględnijmy równanie:

$$\left(\frac{dv}{dN}\right)_i = 0,$$

a znajdziemy:

$$\left(\frac{du'}{dN}\right)_e - \left(\frac{du'}{dN}\right)_i = \lambda \left\{ \left(\frac{du'}{dN}\right)_e + \left(\frac{du'}{dN}\right)_i \right\} + C \left(\frac{dv}{dN}\right)_e + 2\varphi.$$

Położmy w tem równaniu, $\lambda = 1$; mamy na to prawo, bo

promień zbieżności szeregów (79) jest większy od jedności; otrzymamy:

$$-2\left(\frac{du'}{dN}\right)_i = C\left(\frac{dv}{dN}\right)_e + 2\varphi,$$

skąd

$$-2\int_{(S)}\left(\frac{du'}{dN}\right)_i (v)_s\, ds = C\int_{(S)}(v)_s\left(\frac{dv}{dN}\right)_e ds + 2\int \varphi.(v)_s\, ds. \quad (80)$$

Mamy:

$$\int_{(S)}(v)_s\left(\frac{dv}{dN}\right)_e ds = \int_{(D')}\left\{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2\right\} d\tau = 0. \quad (81)$$

A ponieważ $(v)_s$ jest liczba stała, przeto:

$$\int_{(S)}\left(\frac{du'}{dN}\right)_i (v)_s\, ds = (v)_s\int_{(S)}\left(\frac{du'}{dN}\right)_i ds = 0,$$

$$\int_{(S)}\varphi.(v)_s\, ds = (v)_s\int_{(S)}\varphi\, ds.$$

Otrzymamy więc na podstawie równania (80):

$$C = -\frac{2(v)_s\int_{(S)}\varphi\, ds}{\int_{(S)}(v)_s\left(\frac{dv}{dN}\right)_e ds}.$$

Z tego wzoru wyprowadzamy, uwzględniając związki (81) i przypominając sobie, że z pewnością

$$(V)_s = 0,$$

wniosek następujący.

Na to, aby liczba $+1$ nie była biegunem funkcyi u określonej równaniem (1), potrzeba i wystarcza, aby równanie (77) było spełnione; gdy to równanie jest spełnione, to wspólny promień zbieżności szeregów (10a), (17) i 34 jest większy od jedności. Przeto, gdy równanie (77) jest spełnione, to mamy metodę pozwalającą wyznaczyć potencyał P warstwy pojedynczej rozpostartej na powierzchni (S) w taki sposób, aby było spełnione jedno z równań

$$\left(\frac{dP}{dN}\right)_e = \varphi, \quad (82)$$

albo

$$\left(\frac{dP}{dN}\right)_i = \varphi. \tag{83}$$

Istotnie w pierwszym przypadku dość przyrównać P wartości szeregu (10a), kładąc $\lambda = -1$; w drugim zaś przypadku można wziąć na P iloczyn przez -1 wartości szeregu (10), gdy kładziemy $\lambda = +1$.

Jeżeli warunek (77) nie jest spełniony, to potencyał P spełniający równanie (83), jak wiadomo, nie istnieje, ale potencyał spełniający warunek (82) istnieje i równa się wartości, którą otrzymujemy ze wzoru (78), biorąc na λ wartość $+1$. Jednakże, aby w taki sposób rozwiązać uważane zagadnienie potrzeba mieć możność rzeczywistego wyznaczenia funkcyi v. Przystąpmy więc do zagadnienia polegającego na wyznaczeniu funkcyi v.

Zwróćmy się do wzorów (12) i (13) i oznaczmy przez ρ'_k funkcyę, w którą przechodzi funkcya ρ_k, gdy funkcyę φ zastępujemy przez funkcyę:

$$\varphi' = \varphi - \rho_1. \tag{84}$$

Znajdziemy:

$$\rho'_k = \rho_k - \rho_{k+1}. \tag{85}$$

Ponieważ na podstawie równania (76) mamy:

$$\int_{(S)} \varphi' \, ds = 0,$$

przeto szereg:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \rho'_k \lambda^k,$$

będzie miał promień zbieżności większy od jedności. Stąd wnosimy, że wyraz:

$$\sum_{k=0}^{n-1} \rho'_k,$$

będzie zmierzał do oznaczonej granicy, gdy n rośnie nieograniczenie. A ponieważ na podstawie równań (85):

$$\sum_{k=0}^{n-1} \rho' = \rho_0 - \rho_n,$$

przeto ρ_n zmierza do oznaczonej granicy, gdy n rośnie nieograniczenie. Niech będzie:

$$\sigma = lmi \{ \rho_n \}_{n=\infty} . \tag{86}$$

Załóżmy, że funkcya φ spełnia warunek:

$$\int_{(S)} \varphi \, ds = 0 , \tag{87}$$

będziemy zatem mieli, na podstawie równań (76):

$$\int_{(S)} \sigma \, ds = \int_{(S)} \varphi \, ds = 0 .$$

A więc funkcya σ zerem nie będzie.

Oznaczmy przez r odległość jakiegokolwiek punktu A powierzchni (S) od elementu ds tej powierzchni, a przez γ kąt tworzony przez normalną wewnętrzną w punkcie A do powierzchni (S) z osią skierowaną od A do ds. Wartość funkcyi ρ_k w punkcie A dana będzie wzorem:

$$\rho_k = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} \rho_{k-1} \frac{\cos \gamma}{r^2} \, ds \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots) . \tag{88}$$

Z równań (86) i (88) otrzymujemy:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} \sigma \frac{\cos \gamma}{r^2} \, ds , \tag{89}$$

skąd natychmiast wynika, że można położyć:

$$v = \int_{(S)} \frac{\sigma}{r} \, ds . \tag{90}$$

Ostatecznie znajdujemy następującą metodę obliczenia funkcyi v: utwórzmy, na podstawie wzorów (88) nieskończony ciąg:

$$\rho_0, \rho_1, \rho_2, \ldots$$

kładąc:

$$\rho_0 = \varphi ,$$

gdzie φ jest dowolna funkcya ciągła punktu powierzchni (S) spełniająca warunek (87), granicą tego ciągu będzie pewna funkcya ciągła σ punktu powierzchni nie równająca się tożsamościowo zeru

i spełniająca równanie (89); a funkcya v, o której wyznaczeniu chodziło, będzie dana przez wzór (90).

Podaną metodę do wyznaczania funkcyi v zawdzięczamy Robinowi, ale Robin udowodnił tę metodę tylko co do powierzchni wypukłych, zakładając nadto, że funkcya σ nierównająca się tożsamościowo zeru, a spełniająca równanie (89), istnieje. W ostatnich latach Liapunow [1]) i Steckłow [2]) różnemi metodami zdołali się uwolnić od założenia, że funkcya σ, spełniająca równanie (89), istnieje, ale poszukiwania Liapunowa i Stekłowa stwierdzają metodę Robina tylko co do powierzchni albo wypukłych albo jednospójnych, dopuszczających przekształcenie Poincarégo [3]).

IV. Metoda Neumanna.

Nr. 13. Obecnie przystępujemy do zagadnienia następującego: wyznaczyć w taki sposób potencyał v warstwy podwójnej, rozpostartej na powierzchni (S), aby było spełnione równanie następujące:

$$(1) \qquad (v)_i - (v)_e = \lambda \{ (v)_i + (v)_e \} + 2\varphi,$$

gdzie φ jest dana funkcya ciągła punktu powierzchni, a λ dany parametr.

Spróbójmy rozwinąć funkcyę v w szereg potęgowy według parametru λ. Połóżmy więc:

$$(2) \qquad v = \sum_{k=0}^{\infty} v_k \lambda^k.$$

Na podstawie równania znajdziemy:

$$(3) \qquad \begin{cases} (v_0)_i - (v_0)_e = 2\varphi \\ (v_k)_i - (v_k)_e = (v_{k-1})_i + (v_{k-1})_e, \qquad (k = 1, 2, \ldots). \end{cases}$$

Skąd:

---

[1]) Liapunoff: Sur certaines questions qui se rattachent au probléme de Dirichlet. Journal de mathématiques pures et appliqués. 1898.

[2]) Steckloff: Sur le problème de la distributions de l'électricité. Communications de la Société mathématique du Kharkoff. 2 série T. VI.

[3]) Poincaré: La probléme de Dirichlet et la méthode de Neumann. Acta mathematica 1896.

$$\begin{cases} v_0 = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_{(S)} \varphi \dfrac{\cos\psi}{r^2}\, ds \\ \\ v_k = \dfrac{1}{4\pi}\displaystyle\int_{(S)} \{ (v_{k-1})_e + (v_{k-1})_i \} \dfrac{\cos\psi}{r^2}\, ds \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots \end{cases} \tag{4}$$

gdzie r jest odległość punktu x, y, z od elementu ds, a ψ kąt między normalną wewnętrzną do elementu ds i osią skierowaną od elementu ds do punktu (x, y, z).

Oznaczmy przez r' i ψ' wartości wyrazów r i ψ, gdy punkt (x, y, z) zlewa się z jakimkolwiek punktem A położonym na powierzchni (S).Na podstawie wzorów (4) znajdziemy:

$$\begin{cases} (v_0)_i + (v_0)_e = \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{(S)} \varphi \dfrac{\cos\psi'}{r'^2}\, ds \\ \\ (v_k)_i + (v_k)_e = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_{(S)} \{ (v_{k-1})_e + (v_{k-1})_i \} \dfrac{\cos\psi'}{r'^2}\, ds. \end{cases} \tag{5}$$

Łatwo się przekonać, że istnieje pewna liczba stała A, zależąca jedynie od powierzchni (S) i taka, abyśmy mieli

$$M_k < AM_{k-1},$$

gdzie M_k oznacza maximum bezwzględnej wartości funkcyi $(v_k)_i + (v_k)_e$. Przeto szereg

$$2\varphi + \sum_{k=0}^{\infty} \{ (v_k)_i + (v_k)_e \} \lambda^{k+1} = \sigma \tag{6}$$

będzie miał promień zbieżności przynajmniej równy $\dfrac{1}{A}$.

Na podstawie wzorów (4) zachodzą następne okoliczności:

1. Promień zbieżności szeregu (2) równa się promieniowi zbieżności szeregu (6).

2. Jeżeli moduł parametru λ jest mniejszy od promienia zbieżności szeregu (6), to suma szeregu (2) będzie się równać funkcyi:

$$\frac{1}{4\pi}\int_{(S)} \left\{ 2\varphi + \sum_{k=0}^{\infty} [(v_k)_i + (v_k)_e] \lambda^{k+1} \right\} \frac{\cos\psi}{r^2}\, ds.$$

Ze wszystkiego, cośmy powiedzieli, łatwo wyprowadzić, korzystając z równań (3), wniosek następujący: w obrębie koła zbieżności szeregu (6), a więc w obrębie koła o promieniu przynajmniej

równym $\frac{1}{A}$, funkcya v wyznaczona wzorem (2), jest potencyałem warstwy podwójnej, spełniającym równanie (1). Widzimy więc, że wzór (2) określa element funkcyi analitycznej zmiennej zespolonej λ. Przystąpmy do zbadania tej funkcyi analitycznej.

Nr. 14. Załóżmy na początek, że funkcya φ spełnia warunki potrzebne na to, aby ilości

$$\left(\frac{dv_0}{dN}\right)_i = \left(\frac{dv_0}{dN}\right)_e$$

istniały i były ciągłe. Łatwo stwierdzić, używając w stosowny sposób twierdzenia Greena, że w takim razie ilości:

$$\left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i = \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e \qquad (k = 1, 2, 3 \ldots)$$

będą istnieć i będą ciągłe. Przytem kładąc dla skrócenia pisma

$$\frac{dv_k}{dN} = \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_i = \left(\frac{dv_k}{dN}\right)_e,$$

znajdziemy

$$\frac{dv_k}{dN} = \frac{1}{2\pi}\int_{(S)} \frac{dv_{k-1}}{dN}\frac{\cos\gamma}{r^2}\,ds, \tag{7}$$

gdzie r oznacza odcinek skierowany od punktu A, w którym wyznaczamy $\frac{dv_k}{dN}$ do elementu ds, a γ kąt zawarty między tym odcinkiem i normalną wewnętrzną w punkcie A do powierzchni (S). Zwróćmy się do ciągu (16) rozdziału poprzedniego. Oczywista, że ten ciąg stanie się identyczny z ciągiem

$$\frac{dv_0}{dN}, \frac{dv_1}{dN}, \frac{dv_2}{dN}, \ldots \tag{8}$$

jeżeli położymy

$$\rho_0 = \frac{dv_0}{dN}.$$

Ale widzieliśmy, że szereg

$$\sum_{k=0}^{\infty} \rho_k \lambda^k$$

ma promień zbieżności większy od jedności pod warunkiem

$$\int_{(S)} \rho_0\, ds = 0.$$

A ponieważ mamy

$$\int_{(S)} \frac{dv_0}{dN} ds = 0 ,$$

przeto promień zbieżności szeregu

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{dv_k}{dN} \lambda^k \tag{9}$$

będzie większy od jedności.

Połóżmy

$$u_k = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} \frac{dv_k}{dN} \frac{ds}{r} \qquad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{10}$$

Na podstawie rezultatów otrzymanych w rozdziale poprzednim mamy następne fakta:

1. Promień zbieżności szeregu

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} u_k \lambda^k \tag{11}$$

będzie się równał promieniowi zbieżności szeregu (9) i będzie przeto większy od jedności.

2. Suma u tego szeregu będzie potencyałem warstwy pojedynczej i ten potencyał spełniać będzie równanie

$$\left(\frac{du}{dN}\right)_e - \left(\frac{du}{dN}\right)_i = \lambda \left\{ \left(\frac{du}{dN}\right)_e + \left(\frac{du}{dN}\right)_i \right\} + 2 \frac{dv_0}{dN}. \tag{11a}$$

Z drugiej zaś strony znajdziemy, uważając funkcyę u_k i v_k w jakimkolwiek punkcie, znajdującym się wewnątrz powierzchni (S):

$$u_k = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} (v_k)_e \frac{\cos\psi}{r^2} ds \tag{12}$$

$$2v_k = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} (v_k)_i \frac{\cos\psi}{r^2} ds - \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} \frac{dv_k}{dN} \frac{ds}{r} .$$

Z ostatniego wzoru, uwzględniając wzór (10), wyprowadzamy:

$$2v_k + u_k = \frac{1}{2\pi} \int_{(S)} (v_k)_i \frac{\cos\psi}{r^2} ds. \tag{13}$$

Dodając do siebie stronami równania (12) i (13), znajdziemy na podstawie równań (4):

$$v_k + u_k = v_{k+1},$$

skąd

$$(v_k)_i - (v_{k+1})_i = -(u_k)_i, \tag{14}$$

a stąd na podstawie równości (3):

$$(v_k)_e + (v_{k+1})_e = +(u_k)_i. \tag{15}$$

Na podstawie wzorów (2), (11), (14) i (15) znajdziemy, że funkcye analityczne $(v)_i$ i $(v)_e$ zmiennej zespolonej λ spełniają równania następujące:

$$\lambda(v)_i - (v)_i + (v_0)_i = -\lambda(u)_i$$

$$(v)_e + \lambda(v)_e - (v_0)_e = \lambda(u)_i,$$

czyli:

$$(v)_i = \frac{\lambda(u)_i + (v_0)_i}{1-\lambda}$$

$$(v)_e = \frac{\lambda(u)_i + (v_0)_e}{1+\lambda},$$

skąd:

$$(v)_i + (v)_e = \frac{\lambda(u)_i + (v_0)_i}{1-\lambda} + \frac{\lambda(u)_i + (v_0)_e}{1+\lambda}. \tag{16}$$

Zróbmy obecnie uwagi następujące:

1. Na podstawie rozdziału poprzedniego funkcya $(u)_i = (u)_e$ jest funkcyą meromorficzną parametru λ; wszystkie bieguny tej funkcyi są pojedyncze i rzeczywiste; a ponieważ promień zbieżności szeregu (11) jest większy od jedności, przeto wszystkie bieguny uważanej funkcyi są bezwzględnie większe od jedności.

2. Z równania (11a) wynika, że równanie $\lambda = -1$ pociąga za sobą równanie:

$$\left(\frac{du}{dN}\right)_e = \frac{dv_0}{dN},$$

będziemy więc mieli po stronie zewnętrznej powierzchni (S):

$$u = v_0, \tag{17}$$

bo funkcye u i v_0 obydwie równają się zeru w nieskończoności. Z równania (17) wynika, że

$$(v_0)_e = (u)_e = (u)_i,$$

a stąd wnosimy na podstawie wzoru (16), że punkt -1 nie jest punktem osobliwym funkcyi $(v)_i + (v)_e$ parametru λ.

3. Szereg

$$\sum_{k=0}^{\infty} \{(v_k)_e + (v_k)_i\} \lambda^k$$

jest analitycznym elementem funkcyi $(v)_i + (v)_e$. Z tych uwag wypływa, że funkcya σ parametru λ, której element analityczny jest dany wzorem (6), jest funkcyą meromorficzną parametru λ w całej płaszczyznie tej zmiennej zespolonej, że bieguny tej funkcyi są rzeczywiste i pojedyncze i że prócz bieguna $\lambda = +1$ wszystkie inne bieguny są bezwzględnie większe od jedności.

Oczywista, że tylko co wysłowione własności funkcyi σ parametru λ należeć będą i do funkcyi v' określonej wzorem

$$v' = \frac{1}{4\pi} \int_{(S)} \sigma \frac{\cos \psi}{r^2} \, ds. \tag{18}$$

Z definicyi funkcyi v' wynika, że przy dostatecznie małych wartościach modułu parametru λ funkcya v' zlewa się z funkcyą v określoną szeregiem (2). Przeto na podstawie ogólnych twierdzeń o funkcyach analitycznych mamy przy dowolnej wartości parametru λ

$$v = v'.$$

Widzieliśmy, że przy dostatecznie małych wartościach modułu parametru λ funkcya v spełnia równanie (1). Przeto na podstawie ogólnej teoryi funkcyi analitycznych, równanie (1) będzie spełnione, byleby na λ wzięta była wartość nieodpowiadająca jednemu z punktów osobliwych funkcyi v.

Na podstawie uzyskanych rezultatów możemy łatwo okazać, że pozostałości biegunowe funkcyi v, uważanej za funkcyę parametru λ, są potencyały warstw podwójnych, rozpostartych na powierzchni (S) i że gęstości tych warstw równają się wartościom na powierzchni (S) funkcyj zasadniczych, których istnienie zostało stwierdzone w rozdziale poprzednim.

Zastanówmy się teraz nad pytaniem następującem: przy ja-

kich warunkach liczba $+1$ będzie biegunem funkcyi v? Oznaczmy przez Φ biegunową pozostałość bieguna $+1$. Łatwo znajdziemy

$$(\Phi)_e = 0,$$

a ponieważ

$$\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_e = \left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i,$$

przeto

$$\left(\frac{d\Phi}{dN}\right)_i = 0.$$

Z tego wynika, że mamy w całej rozciągłości obszaru ograniczonego powierzchnią (S)

$$\Phi = Const.$$

Jeżeli więc funkcya v ma biegun równy $+1$, to mamy

$$v = w + \frac{C}{2\pi(1-\lambda)} \int_{(S)} \frac{\cos\psi}{r^2}\, ds, \tag{19}$$

gdzie C jest stała, a w jest funkcya holomorficzna pod warunkiem

$$|\lambda| < R,$$

gdzie R jest liczbą większą od jedności.

Wstawiając wartość (19) na v w równanie((1), znajdziemy:

$$2C + (w)_i - (w)_e = \lambda\{(w)_i + (w)_e\} + 2\varphi. \tag{20}$$

Oznaczmy przez P potencyał warstwy pojedynczej taki, aby było

$$(P)_e = 1,$$

z poprzedzającego rozdziału wynika, że funkcya P istnieje. Pomnóżmy równanie (20) przez $\left(\frac{dP}{dN}\right)_e ds$, połóżmy

$$\lambda = +1$$

i całkujmy, rozciągając całkowanie na całą powierzchnię. Znajdziemy:

$$C\int_{(S)} \left(\frac{dP}{dN}\right)_e ds = \int_{(S)} (w)_e \left(\frac{dP}{dN}\right)_e ds + \int_{(S)} \varphi \left(\frac{dP}{dN}\right)_e ds,$$

a ponieważ

$$\int_{(S)} (w)_e \left(\frac{dP}{dN}\right)_e ds = \int_{(S)} (P)_e \left(\frac{dw}{dN}\right)_e ds = \int_{(S)} \left(\frac{dw}{dN}\right)_e ds = \int_{(S)} \left(\frac{dw}{dN}\right)_i ds = 0,$$

przeto

$$C \int_{(S)} \left(\frac{dP}{dN}\right)_e ds = \int_{(S)} \varphi \left(\frac{dP}{dN}\right)_e ds. \tag{20a}$$

A więc warunek niezbędny i wystarczający na to, aby funkcya v nie posiadała bieguna $\lambda = 1$, zawiera się w równaniu

$$\int_{(S)} \varphi \left(\frac{dP}{dN}\right) ds = 0. \tag{21}$$

Ze wszystkiego cośmy widzieli wynika, że gdy warunek (21) jest spełniony, to możemy rozwiązać zagadnienie Dirichleta tak wewnętrzne jak i zewnętrzne znaną metodą Neumanna; innemi słowami rozwiążemy rzeczone zagadnienie, kładąc we wzorze (2)

$$\lambda = -1 \text{ albo } \lambda = +1$$

i w obydwu przypadkach żądana funkcya będzie miała postać potencyału warstwy podwójnej. Jeżeli warunek (21) nie jest spełniony, to otrzymamy rozwiązanie zagadnienia wewnętrznego w postaci potencyału warstwy podwójnej, kładąc we wzorze (19) $\lambda = -1$; co się zaś tyczy zagadnienia zewnętrznego, to, jak wiadomo z klasycznej teoryi potencyału, w danym razie żądana funkcya nie może być przedstawiona w postaci potencyału warstwy podwójnej, ale funkcya ta istnieje i może być przedstawiona jako suma potencyału warstwy podwójnej i potencyału warstwy pojedynczej. Istotnie, kładąc w równaniu (20) $\lambda = +1$ znajdziemy

$$-(w)_e = \varphi - C,$$

jeżeli więc wyznaczymy funkcyę w, biorąc na λ wartość $+1$, to funkcya

$$CP - w$$

oczywiście będzie funkcyą przyjmującą na powierzchni (S) wartość φ, obracającą się w zero w nieskończoności i spełniającą równanie Laplacea w obszarze zewnętrznym do powierzchni (S). Przeto funkcya $CP - w$, która jest sumą potencyału CP warstwy

pojedynczej i potencyału — w warstwy podwójnej będzie rezultatem rozwiązania zagadnienia Dirichleta zewnętrznego.

Kończąc ten ustęp zauważmy, iż łatwo dowieść, że stała C, którą, jak widzieliśmy, można obliczyć na podstawie wzoru (20a). ma własność mogącą być uwidocznioną równaniem:

$$\{lim\,(v_k)_i\}_{k=\infty} = 2C.$$

Nr. 15. Zostaje jeszcze do powiedzenia kilka słów o przypadku, w którym funkcya φ jest jakąkolwiek funkcyą ciągłą. Korn [1]) okazał, że poczynając od v_2, wszystkie funkcye ciągu

$$v_0, v_1, v_2, \ldots$$

którego wyrazy są wyznaczone za pomocą wzorów (4), posiadają pochodnę ciągłą według normalnej do powierzchni (S). Przeto można stosować metodę wyłożoną w ustępie poprzednim do badania szeregu

$$\sum_{k=2}^{\infty} v_k \lambda^{k-2}, \tag{22}$$

bo ten szereg jest szeregiem, w który przechodzi szereg (2), zastępując 2φ przez $(v_1)_i + (v_1)_e$. Z tego zaś łatwo wnieść, że rezultaty otrzymane w ustępie poprzednim mogą być rozciągnięte do przypadku, w którym funkcya φ jest tylko ciągła. Wypada wprawdzie nadmienić, że Korn przy dowodzie swego twierdzenia rozważał powierzchnię mniej ogólną od powierzchni (S), którąśmy uważali, ale łatwo jest w taki sposób uzupełnić dowód Korna, aby jego twierdzenie dało się zastosować do rozważanej przez nas powierzchni.

Kończąc tę rozprawę okażemy w krótkości, że istnieje tylko jedna funkcya analityczna parametru λ, będąca rozwiązaniem równania (1).

Aby okazać, że tak jest, załóżmy chwilowo, że uważane równanie posiada dwa rozwiązania i oznaczmy przez Φ różnicę odpowiednich wartości funkcyi v. Znajdziemy:

$$(\Phi)_i - (\Phi)_e = \lambda\{(\Phi)_i + (\Phi)_e\}, \tag{23}$$

skąd

$$\Phi = \frac{\lambda}{4\pi}\int_{(S)} \{(\Phi)_i + (\Phi)_e\}\frac{\cos\psi}{r^2}\,ds$$

[1]) Korn: Ein allgemeiner Beweis der Methoden des alternierenden Verfahrens und der Existenz der Lösungen der Dirichletschen Problemes im Raume.

i

$$(\Phi)_i + (\Phi)_e = \frac{\lambda}{2\pi} \int_{(S)} \{(\Phi)_i + (\Phi)_e\} \frac{\cos \psi'}{r'^2} \, ds.$$

Jeżeli więc we wzorach (5) zastąpimy funkcyę 2φ przez funkcyę $(\Phi)_i + (\Phi)_e$, to funkcya v_k zamieni się na funkcyę

$$\frac{\Phi}{\lambda^{k+1}},$$

stąd na podstawie twierdzenia Korna wynika, że ilość $\frac{d\Phi}{dN}$ istnieje i jest ciągła. Wiedząc, że $\frac{d\Phi}{dN}$ istnieje, łatwo już dowieść, że równanie (23), gdy bierzemy na λ jakąkolwiek wartość nie rzeczywistą, pociąga za sobą

$$\Phi = 0. \tag{24}$$

Jeżeli zaś pod rzeczonym warunkiem równanie (24) jest spełnione, to na podstawie ogólnej teoryi funkcyj to równane musi zachodzić, jakąby wartość nie wziąć na λ.

Grady w Galicyi

opracował

K. Szulc.

(Z mapą Galicyi i tablicą graficzną).

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału matem.-przyr. z d. 14. października 1901. r.; ref. czł. Karliński.

Niniejsze obliczenia są oparte na sprawozdaniach gradowych z lat 1881—1898, podanych w publikacyach Komisyi Fizyograficznej Akademii Umiejętności w Krakowie. Materyał do tych sprawozdań gradowych zbierany był przeważnie na podstawie wykazów, udzielanych przez Towarzystwo Wzajemnych Ubezpieczeń w Krakowie, oraz znacznie szczuplejszych wiadomości, czerpanych z dzienników lub otrzymanych od c. k. Starostw. To też materyał ten, jakkolwiek obejmuje poważną większość wszystkich przypadków gradu, niezaprzeczenie nie jest wyczerpujący, a posiada zarazem tę ujemną stronę, że brak mu szczegółowych rozmiarów klęsk gradowych, o których można było wnosić jedynie z wykazu gmin, gradem dotkniętych, obok dat, w których grad upadł.

Oczywiście — wypadki, które dadzą się osiągnąć na podobnej podstawie, nie mogą być zbyt ścisłe, a oceniając istotne znaczenie liczb, tu wyprowadzonych, pamiętać należy, że nie jeden przypadek gradu mógł zostać pominięty choćby dlatego, iż oprócz Towarzystwa krakowskiego operują w Galicyi inne jeszcze instytucye, ubezpieczające od gradu. a także dlatego, że zdarzają się miejscowości, w których ubezpieczanie przed gradem wcale nie jest w zwyczaju. Wszakże doniosłość tych zarzutów może być co-

kolwiek złagodzona przez to, że pośród różnych instytucyj asekuracyjnych Towarzystwo krakowskie cieszy się w Galicyi największym zakresem działania, a z drugiej strony nieubezpieczanie przed gradem bywa praktykowane tam przedewszystkiem, gdzie niebezpieczeństwo klęski gradowej jest najmniejsze. Wyjątek stanowią okolice górskie, które, jako mało lub wcale nieasekurowane, z natury rzeczy nie mogły być należycie uwzględnione w niniejszym materyale i musiały też wejść tutaj co najwyżej w skład grupy VI, obejmującej miejscowości, podlegające gradom w stopniu najmniejszym.

Okres 18-letni został wybrany w niniejszych obliczeniach w tym celu, aby można było przeprowadzić porównanie ich wypadku z rezultatami podobnych obliczeń, wykonywanych również z lat 18-tu (1867-1884) przez Dra Wierzbickiego [1]). Sposoby obu tych obrachowań różnią się jednak wzajemnie o tyle, iż Dr. Wierzbicki obliczał grady według powiatów politycznych i bez uwzględniania różnic obszarów oddzielnych powiatów, tu zaś obliczenia zostały wykonane według powiatów sądowych, mniejszych zatem, niż tamte, przecięciowo prawie $2^1/_2$ razy, a nadto ostateczne liczby zostały redukowane w każdym powiecie sądowym do jednakowej powierzchni mianowicie do 100 km.^{2}. To sprowadzanie do jednakowej powierzchni, zostało użyte z tej przyczyny, iż różne powiaty sądowe posiadają bardzo różną rozległość, jak np. powiat sądowy Tarnopol 894 km.^{2}, a powiat sądowy Podgórze tylko 62 km.^{2}; zdarzyć się przeto mogło, iż liczba przypadków gradu w jakimkolwiek powiecie, nie wielka absolutnie, przybierała znacznie większe znaczenie w stosunku do małej powierzchni powiatu, lub odwrotnie.

Wymieniony materyał obejmuje z całego kraju 11.470 przypadków gradu [2]), które się zdarzyły ogółem w 862 dniach i w 3.830 gminach. Z tej ostatniej liczby przeważna część, bo 2.886, czyli 75·3% przypada na gminy, nawiedzone przez grad po 1–3 razy w ciągu całego okresu 1881—1898; następnie 539 gmin, czyli 14·1% miało grad po 4—6 razy, 193 gminy, czyli 5·0% miało

[1]) Grady i gradobicia w Galicyi w ciągu lat 1867—1884 — Dr. Wierzbicki — Kosmos XI.

[2]) Jako jeden przypadek gradu przyjmuje się tutaj grad, spadły w jednej gminie i jednego dnia.

grad po 7 – 9 razy, 106 gmin, t. j. 2·8% po 10 - 12 razy, 52 gminy, t. j. 1·4% po 13—15 razy, a reszta gmin, t. j. 54 czyli 1·4% miały grad więcej, niż po 15 razy każda w ciągu całego rozpatrywanego okresu (p. tabl. I)

Powyższe 11.470 przypadków gradu są rozmieszczone bardzo nierównomiernie po całej Galicyi, a mianowicie więcej, niż połowa tej ilości przypada na wschodnią część kraju. Jeśli przeprowadzimy linię przez Sokal-Lwów-Stryj, to na wschód od tej linii przypadnie:

przypadków gradu 7.505, czyli 65·4%,
oddzielnych gmin, nawiedzonych przez grad 1952, czyli 51·0%,
zaś powierzchnia tej wschodniej części wyniesie 43·8% powierzchni całego kraju;

natomiast na zachód od owej linii pozostanie:

przypadków gradu 3·965, czyli 34·6%,
oddzielnych gmin, nawiedzonych przez grad 1.878, czyli 49·0%,
a powierzchnia tej zachodniej części wyniesie 56·2% powierzchni całego kraju.

Według tego każda z gmin, nawiedzonych przez grad, miała ten rodzaj opadu w ciągu rozpatrywanego okresu przeciętnie:

we wschodniej części	3·8	razy
w zachodniej „	2·1	„
a w całym kraju	3·1	„

Na 100 km.² powierzchni przypada przypadków gradu średnio:

we wschodniej części	21·8
w zachodniej „	9·0
a w całym kraju	14·5

Wreszcie liczba dni z gradem wynosi:

we wschodniej części	658
w zachodniej „	577
a w całym kraju	862;

stąd na jeden dzień z gradem przypada przeciętnie gmin, dotkniętych gradem:

we wschodniej części	11·4
w zachodniej „	6·9
a w całym kraju	13·2

Tablica I. .

	Kwiecień			Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Wrze	
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1881	—	—	—	25	4	6·2	114	16	7·1	332	10	33·2	53	9	5·9	—	—
1882	2	1	2·0	40	10	4·0	141	13	10·8	327	11	29·7	40	9	4·4	2	2
1883	—	—	—	86	8	10·7	292	14	20·9	212	15	14·1	90	6	15·0	9	2
1884	—	—	—	42	6	7·0	324	16	20·2	228	13	17·5	25	7	3·6	1	1
1885	5	2	2·5	60	10	6·0	267	12	22·2	423	20	21·1	16	7	2·3	1	1
1886	—	—	—	32	7	4·6	191	17	11·2	101	13	7·8	79	9	8·8	—	—
1887	8	2	4·0	145	17	8·5	142	12	11·8	63	16	3·9	107	10	10·7	5	4
1888	2	1	2·0	44	6	7·3	59	12	4·9	201	17	11·8	287	13	22·1	5	1
1889	—	—	—	122	12	10·2	169	12	14·1	148	13	11·4	35	9	3·9	4	1
1890	6	2	3·0	284	17	16·7	255	13	19·6	527	14	37·6	127	12	10·6	6	3
1891	6	2	3·0	140	16	8·7	747	27	27·7	602	20	30·1	31	9	3·4	1	1
1892	—	—	—	30	8	3·7	216	21	10·3	69	6	11·5	22	9	2·4	2	1
1893	—	—	—	7	4	1·7	126	11	11·5	269	10	26·9	83	10	8·3	6	5
1894	—	—	—	60	12	5·0	234	21	11·1	220	9	24·4	43	8	5·4	4	2
1895	—	—	—	26	7	3·7	170	10	17·0	183	10	18·3	195	9	21·7	—	—
1896	—	—	—	87	7	12·4	199	12	16·6	51	11	4·6	74	9	8·2	6	3
1897	—	—	—	96	10	9·6	120	12	10·0	202	16	12·6	21	4	5·2	—	—
1898	—	—	—	66	10	6·6	605	12	50·4	32	6	5·3	102	8	12·8	—	—
1881—1898 Sa. abs. . . .	29	—	—	1392	—	—	4370	—	—	4190	—	—	1430	—	—	52	—
1881—1898 Sa. %	0·25	—	—	12·10	—	—	38·10	—	—	36·50	—	—	12·49	—	—	0·50	—
1881—1898 Sa. na 100 km² (A)	0·04	—	—	1·8	—	—	5·5	—	—	5·3	—	—	1·8	—	—	0·07	—
1881—1898 Sa. abs. . . .	—	10	—	—	171	—	—	263	—	—	230	—	—	157	—	—	2
1881—1898 Sa. %	—	1·2	—	—	19·8	—	—	30·5	—	—	26·7	—	—	18·2	—	—	3·
średnio na rok	—	—	0·9	—	—	7·4	—	—	16·5	—	—	17·9	—	—	8·6	—	—
średnio na rok i 100 km.²	—	—	0·001	—	—	0·01	—	—	0·02	—	—	0·02	—	—	0·01	—	—

średnio dziennie	Październik			Ogółem			Data gradu		Okres gradowy dni
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	pierwszego	ostatniego	
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
—	—	—	—	524	39	13·4	25/5	29/8	97
1·0	—	—	—	552	46	12·0	17/4	24/9	161
4·5	2	1	2·0	691	46	15·0	11/5	3/10	146
1·0	5	3	1·7	624	46	13·6	2/5	18/10	170
1·0	—	—	—	772	51	15·1	30/4	2/9	126
—	—	—	—	403	46	8·8	23/5	28/8	98
1·2	—	—	—	470	61	7·7	21/4	19/9	152
5·0	—	—	—	598	50	12·0	23/4	2/9	134
4·0	—	—	—	478	47	10·2	5/5	22/9	141
2·0	—	—	—	1205	61	19·8	19/4	12/9	147
1·0	—	—	—	1527	74	20·6	21/4	7/9	140
2·0	—	—	—	339	45	7·5	3/5	7/9	128
1·2	—	—	—	491	40	12·3	11/5	11/9	124
2·0	—	—	—	561	52	10·8	4/5	8/9	128
—	—	—	—	574	36	15·9	11/5	26/8	108
2·0	—	—	—	417	42	9·9	5/5	6/9	125
—	—	—	—	439	42	10·5	9/5	27/8	111
—	—	—	—	805	36	22·4	10/5	10/8	99
—	7	—	—	11470	—	—	—	—	—
—	0·06	—	—	100·00	—	—	—	—	—
—	0·01	—	—	14·5	—	—	—	—	—
—	—	4	—	—	862	—	—	—	—
—	—	0·5	—	—	100·0	—	—	—	—
·5	—	—	0·2	—	—	13·2	4/5	10/9	130
002	—	—	0·0003	—	—	0·02	—	—	—

Cały kraj.

Liczba gmin, które były nawiedzone przez grad w okresie 1881—1898

	razy								Ogółem
	1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	>21	
	wynosi								
abs.	2886	539	193	106	52	20	14	20	3830
%	75·3	14.1	5·0	2·8	1·4	0·5	0·4	0·5	100·0

Tablica II.

	Kwiecień			Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Wrze	
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1881	—	—	—	—	—	—	36	8	4·5	80	7	11·4	2	2	1·0	—	—
1882	—	—	—	10	1	10·0	17	6	2·8	74	4	18·5	11	3	3·7	1	1
1883	—	—	—	11	3	3·7	57	8	7·1	30	9	3·3	25	3	8·3	2	2
1884	—	—	—	6	3	2·0	103	7	14·7	39	7	5·6	2	1	2·0	—	—
1885	2	1	2·0	8	2	4·0	64	6	10·7	89	11	8·1	3	1	3·0	—	—
1886	—	—	—	4	2	2·0	24	9	2·7	19	4	4·8	9	2	4·5	—	—
1887	—	—	—	10	3	3·3	28	6	4·7	11	4	2·8	24	4	6·0	—	—
1888	—	—	—	2	1	2·0	6	4	1·5	4	3	1·3	29	6	4·8	—	—
1889	—	—	—	4	2	2·0	26	4	6·5	45	8	5·6	4	2	2·0	—	—
1890	1	1	1·0	40	8	5·0	60	7	8·6	113	9	12·6	24	5	4·8	—	—
1891	—	—	—	18	6	3·0	155	18	8·6	52	11	4·7	5	2	2·5	—	—
1892	—	—	—	3	2	1·5	14	7	2·0	7	2	3·5	8	3	2·7	—	—
1893	—	—	—	2	2	1·0	23	8	2·9	42	4	10·5	18	6	3·0	1	1
1894	—	—	—	6	4	1·5	45	10	4·5	18	4	4·5	15	4	3·8	—	—
1895	—	—	—	6	2	3·0	33	5	6·6	29	5	5·8	35	4	8·8	—	—
1896	—	—	—	27	6	4·5	42	8	5·3	2	1	2·0	24	2	12·0	1	1
1897	—	—	—	13	6	2·2	18	4	4·5	15	7	2·1	2	1	2·0	—	—
1898	—	—	—	18	4	4·5	80	3	26·7	—	—	—	22	1	22·0	—	—
abs. . . .	3	—	—	188	—	—	831	—	—	669	—	—	262	—	—	5	—
%	0·15	—	—	9·60	—	—	42·42	—	—	34·15	—	—	13·37	—	—	0·26	—
na 100 km² (A)	0·09	—	—	5·5	—	—	24·4	—	—	19·7	—	—	7·7	—	—	0·1	—
abs. . . .	—	2	—	—	57	—	—	128	—	—	100	—	—	52	—	—	5
%	—	0·6	—	—	16·5	—	—	37·1	—	—	29·0	—	—	15·1	—	—	1·4
średnio na rok	—	—	0·2	—	—	3·1	—	—	6·9	—	—	5·9	—	—	5·4	—	—
średnio na rok i 100 km.²	—	—	0·01	—	—	0·09	—	—	0·2	—	—	0·17	—	—	0·16	—	—

1881 — 1901

Grupa I (powierzchnia 4·3%).

średnio dziennie	Październik			Ogółem			Data gradu		Peryod gradowy dni
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	pierwszego	ostatniego	
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
—	—	—	—	118	17	6·9	6/6	15/8	70
1·0	—	—	—	113	15	7·5	31/5	24/9	116
1·0	—	—	—	125	25	5·0	11/5	7/9	120
—	1	1	1·0	151	19	7·9	11/5	17/10	160
—	—	—	—	166	21	7·9	30/4	18/8	111
—	—	—	—	56	17	3·3	26/5	15/8	82
—	—	—	—	73	17	4·3	6/5	26/8	113
—	—	—	—	41	14	2·9	21/5	18/8	90
—	—	—	—	79	16	4·9	10/5	15/8	92
—	—	—	—	238	30	7·9	19/4	26/8	130
—	—	—	—	230	37	6·2	9/5	20/8	104
—	—	—	—	32	14	2·3	10/5	23/8	106
1·0	—	—	—	86	21	4·1	11/5	11/9	124
—	—	—	—	84	22	3·8	15/5	25/8	103
—	—	—	—	103	16	6·4	16/5	14/8	91
1·0	—	—	—	96	18	5·3	8/5	4/9	120
—	—	—	—	48	18	2·7	19/5	15/8	98
—	—	—	—	120	8	15·0	19/5	13/8	96
—	1	—	—	1959	—	—	—	—	—
—	0·05	—	—	100·00	—	—	—	—	—
—	0·03	—	—	**57·6**	—	—	—	—	—
—	—	1	—	—	345	—	—	—	—
—	—	0·3	—	—	100·0	—	—	—	—
0·2	—	—	0·1	—	—	5·8	15/5	27/8	105
0·01	—	—	0·003	—	—	0·17	—	—	—

Liczba gmin, które były nawiedzone przez grad w okresie 1881—1898

	razy								Ogółem
	1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	>21	
	wynosi								
abs.	164	64	45	28	21	7	7	6	342
%	48·0	18·7	13·2	8·2	6·1	2·0	2·0	1.8	100.0

Tablica III.

	Kwiecień			Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Wrze	
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1881	—	—	—	3	2	1·5	8	5	1·6	56	4	14·0	5	2	2·5	—	—
1882	—	—	—	4	3	1·3	7	5	1·4	66	4	16·5	16	3	5·3	—	—
1883	—	—	—	6	3	2·0	34	6	5·7	27	8	3·4	19	1	19·0	—	—
1884	—	—	—	4	1	4·0	41	7	5·9	36	5	7·2	2	2	1·0	—	—
1885	—	—	—	7	4	1·8	32	4	8·0	42	7	6·0	2	2	1·0	—	—
1886	—	—	—	6	2	3·0	16	10	1·6	9	6	1·5	10	2	5·0	—	—
1887	1	1	1·0	9	5	1·8	15	3	5·0	11	6	1·8	8	3	2·7	—	—
1888	—	—	—	3	2	1·5	2	2	1·0	36	7	5·1	38	4	9·5	—	—
1889	—	—	—	1	1	1·0	25	6	4·2	21	6	3·5	3	3	1·0	—	—
1890	1	1	1·0	26	6	4·3	24	5	4·8	82	10	8·2	19	6	3·2	—	—
1891	1	1	1·0	15	4	3·8	108	17	6·4	47	10	4·7	6	3	2·0	—	—
1892	—	—	—	3	3	1·0	21	7	3·0	6	5	1·2	—	—	—	—	—
1893	—	—	—	—	—	—	19	5	3·8	38	5	7·6	10	4	2·5	1	1
1894	—	—	—	10	4	2·5	23	4	5·8	49	4	12·3	5	1	5·0	—	—
1895	—	—	—	3	2	1·5	45	4	11·3	33	6	5·5	9	5	1·8	—	—
1896	—	—	—	13	6	2·2	38	7	5·4	11	2	5·5	8	3	2·7	1	1
1897	—	—	—	10	6	1·7	26	4	6·5	33	6	5·5	1	1	1·0	—	—
1898	—	—	—	10	5	2·0	40	7	5·7	2	2	1·0	25	4	6·3	—	—
1881—1898 Sa abs.	3	—	—	133	—	—	524	—	—	605	—	—	186	—	—	2	—
1881—1898 Sa %	0·2	—	—	9·2	—	—	36·1	—	—	41·6	—	—	12·8	—	—	0·1	—
1881—1898 Sa na 100 km² (A)	0·1	—	—	4·1	—	—	16·3	—	—	18·8	—	—	5·8	—	—	0·06	—
1881—1898 Sa abs.	—	3	—	-	59	—	—	108	—	—	103	—	—	49	—	—	2
1881—1898 Sa %	—	1·0	—	—	1·2	—	—	33·3	—	—	31·8	—	—	15·1	—	—	0·6
średnio na rok	—	—	0·2	—	—	2·1	—	—	4·8	—	—	6·1	—	—	4·0	—	—
średnio na rok i 100 km.²	—	—	0·006	—	—	0·07	—	—	0·1	—	—	0·2	—	—	0·1		

Grupa II (powierzchnia 4·1%).

średnio dziennie	Październik			Ogółem			Data gradu		Peryod gradowy dni
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	pierwszego	ostatniego	
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
—	—	—	—	72	13	5·5	25/5	2/8	70
—	—	—	—	93	15	6·2	14/5	27/8	106
—	—	—	—	86	18	4·8	11/5	20/8	102
—	—	—	—	83	15	5·5	21/5	12/8	84
—	—	—	—	83	17	4·9	15/5	24/8	102
—	—	—	—	41	20	2·1	27/5	15/8	81
—	—	—	—	44	18	2·4	21/4	18/8	120
—	—	—	—	79	15	5·3	21/5	16/8	88
—	—	—	—	50	16	3·1	28/5	30/8	95
—	—	—	—	152	28	5·4	19/4	20/8	130
—	—	—	—	177	35	5·1	21/4	31/8	133
—	—	—	—	30	15	2·0	5/5	19/7	76
0	—	—	—	68	15	4·5	2/6	4/9	95
—	—	—	—	87	13	6·7	17/5	10/8	86
—	—	—	—	90	17	5·3	19/5	20/8	94
0	—	—	—	71	19	3·7	6/5	8/9	124
—	—	—	—	70	17	4·1	16/5	3/8	80
—	—	—	—	77	18	4·3	17/5	16/8	92
—	—	—	—	1453	—	—	—	—	—
—	—	—	—	100·0	—	—	—	—	—
—	—	—	—	45·1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	324	—	—	—	—
—	—	—	—	—	100·0	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	4·5	13/5	18/8	97
003	—	—	—	—	—	0·1	—	—	—

Liczba gmin, które były nawiedzone przez grad w okresie 1881—1898

	razy								Ogółem
	1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	>21	
	wynosi								
abs.	157	71	26	21	10	6	1	5	297
%	52·9	23·9	8·7	7·1	3·4	2·0	0·3	1·7	100·0

Oddzielnie są tu rozpatrywane wielkie gradobicia, obejmujące znaczniejsze przestrzenie i do takich gradobić zostały tu zaliczone te, które nawiedziły więcej niż 30 gmin od razu. Tego rodzaju gradobić w rozpatywanym okresie i w całym kraju było 86, a liczba gmin przez nie dotkniętych 6.759 (p. tabl. VIII), t. j. średnio 79 gmin na jedno wielkie gradobicie. Z tego przypada:

wyłącznie na wschodnią część

gradobić 19,
w tem gmin 1.516, czyli 22·4%,
t. j. na jedno wielkie gradobicie średnio gmin 80;

wyłącznie na zachodnią część

gradobić 8,
w tem gmin 480, czyli 7·1%.
t. j. na jedno wielkie gradobicie średnio gmin 60,

a na wschodnią i zachodnią część razem [1])

gradobić 59,
w tem gmin 4.763, czyli 70·5%,
t. j. na jedno wielkie gradobicie średnio gmin 81.

Jak już powiedziano wyżej, niniejsze obliczenia odniesiono do powiatów sądowych, przyczem ogólna ilość przypadków gradu w każdym powiecie została sprowadzoną do jednakowej powierzchni 100 km.[2]. W ten sposób powstały liczby, oznaczone tutaj przez A [2]), które mogą scharakteryzować obfitość gradów pewnej okolicy i nie są przytem zależne od różnic powierzchni porównywanych przestrzeni: okolice, których A jest większe, miały gradów więcej, niż okolice, których A ma mniejszą wartość. Liczby A wahają się w Galicyi w granicach rozległych, gdyż np. w powiecie sądowym Tuchów A=0·4, a w powiecie sądowym Zbaraż A=62·9.

Według wartości liczb A wszystkie powiaty sądowe zostały tu podzielone na 6 grup następujących:

---

[1]) Tutaj należą te gradobicia, z których każde objęło obszary w obu częściach: wschodniej i zachodniej.

[2]) $A = \frac{\text{ogólna liczba przypadków gradu w okresie 1881—1898}}{\text{powierzchnia w km.}^2} \times 100.$

Grupa I (A>=50·0) obejmuje 7 powiatów sądowych: Zbaraż (A=62·9), Potok Złoty (A=61·7), Tarnopol (A=60·1), Tłuste (A=58·6), Obertyn (A=56·3), Zborów (A=54·0), Kozowa (A=51·2). W całej tej grupie ogółem A=57·6, a powierzchnia wynosi 4·3% powierzchni całego kraju.

Grupa II (50·0>A>=40·0) obejmuje 9 powiatów sądowych: Grzymałów (A=48·7), Nowe Sioło (A=46·8), Czortków (A=45·7), Buczacz (A=45·0), Śniatyn (A=44·8), Stara Sól (A=44·4), Gwoździec (A=43·7), Jarosław (A=42·5), Budzanów (A=41·2). Ogółem A całej tej grupy =45·1, a powierzchnia wynosi 4·1% powierzchni całego kraju.

Grupa III (40·0>A>=30·0) obejmuje 9 powiatów sądowych: Horodenka (A=38·3), Kopyczyńce (A=37·4), Husiatyn (A=36·9), Bursztyn (A=35·4), Podhajce (A=33·6), Chodorów (A=32·7), Kamionka (A=32·7), Lwów (A=31·3), Wiśniowczyk (A=30·0). Ogółem A całej tej grupy = 34·4, a powierzchnia wynosi 5·5% powierzchni całego kraju.

Grupa IV (30·0>A>=20·0) obejmuje 22 powiaty sądowe: Skałat (A=29·9), Szczerzec (A=29·5), Bełz (A=29·4), Tłumacz (A=28·4), Mikulińce (A=28·0), Kołomyja (A=27·6), Komarno (A=27·5), Żurawno (A=27·5), Pruchnik (A=26·9), Trembowla (A=24·4), Żabno (A=24·2), Bóbrka (A=23·2), Kraków (A=23·0), Wieliczka (A=23·0), Kulików (A=22·5), Monasterzyska (A=22·2), Halicz (A=22·0), Podgórze (A=21·0), Olesko (A=20·9), Sambor (A=20·6), Rudki (A=20·3), Przemyślany (A=20·1). Ogółem A całej tej grupy =24·7, a powierzchnia wynosi 10·7% powierzchni całego kraju.

Grupa V (20·0>A>=10·0) obejmuje 45 powiatów sądowych: Przeworsk (A=19·8), Frysztak (A=19·6), Złoczów (A=19·6), Brzeżany (A=19·1), Gródek (A=18·9), Wojnicz (A=18·3), Winniki (A=17·9), Przemyśl (A=17·7), Busk (A=17·6), Rohatyn (A=17·5), Brzostek (A=17·4), Liszki (A=17·4), Wojniłów (A=17·3), Sądowa Wisznia (A=16·8), Stanisławów (A=16·5), Niepołomice (A=16·2), Jasło (A=16·0), Radymno (A=16·0), Żmigród (A=15·8), Żabłotów (A=15·1), Zaleszczyki (A=14·2), Gliniany (A=13·9), Krakowiec (A=13·8), Uhnów (A=13·7), Borszczów (A=13·6), Załośce (A=13·3), Radomyśl (A=13·2), Niżankowice (A=13·1), Żydaczów (A=12·7), Radziechów (A=12·6), Stare Miasto (A=12·6), Rzeszów (A=12·5), Janów (A=12·2), Mościska (A=12·2), Tyśmienica (A=11·8), Stryj (A=11·4), Krosno (A=11·2), Mielec (A=11·0), Strzy-

żów (A=10·9), Pilzno (A=10·8), Sanok (A=10·8), Radłów (A=10·6), Rawa (A=10·5), Biecz (A=10·3), Ciężkowice (A=10·2). Ogółem A całej tej grupy = 14·6, a powierzchnia wynosi 23·3% powierzchni całego kraju.

Grupa VI (10·0>A) obejmuje 89 pozostałych powiatów sądowych. Ogółem A całej tej grupy = 4·4, a powierzchnia wynosi 52·1% powierzchni całego kraju.

W całym kraju A=14·5.

Załączona karta Galicyi przedstawia rozmieszczenie powyższych grup powiatów sądowych.

Dzieląc, jak poprzednio, cały kraj linią Sokal-Lwów-Stryj na 2 części: wschodnią i zachodnią, znajdziemy, iż według powierzchni przypada:

grupy	I	we	wschodniej	części	100%,	a w	zachodniej	—
„	II	„	„	„	85·9%	„	„	„	14·1%
„	III	„	„	„	86·9%	„	„	„	13·1%
„	IV	„	„	„	62·0%	„	„	„	38·0%
„	V	„	„	„	42·3%	„	„	„	57·7%
„	VI	„	„	„	28·3%	„	„	„	71·7%
a całego kraju		„	„	„	43·8%	„	„	„	56·2%

A zatem powiaty sądowe, których liczby przypadków gradu w stosunku do powierzchni są największe, leżą przeważnie we wschodniej części kraju. Mianowicie z całej powierzchni powiatów sądowych, których A>=30·0 (grupy I—III) przypada:

we wschodniej części kraju 90·6%
a w zachodniej „ „ 9·4%,

zaś z ogólnej powierzchni powiatów sądowych, których A<30.0 (grupy IV—VI) przypada:

we wschodniej części kraju 36·2%
a w zachodniej „ „ 63·8%,

albo inaczej:

we wschodniej części kraju zajmują:

powiaty sądowe grupy I—III 28·9% powierzchni
„ „ „ IV—VI 71·1% „

a w zachodniej części zajmują:

powiaty sądowe	grupy I—III	2.3%	powierzchni
„ „ „	IV—VI	97·7%	„ ,

zaś w całym kraju zajmują:

powiaty sądowe	grupy I—III	13·9%	powierzchni
„ „ „	IV—VI	86·1%	„

Załączone tablice liczb (I—XIV) zawierają zestawienia, odnoszące się do całego kraju oraz do każdej grupy, mianowicie w tabl. I—VII znajdują się daty, tyczące się wszystkich gradów wogóle, a w tabl. VIII—XIV daty, tyczące się wyłącznie wielkich gradobić. W tabl. I—VII kolumny 1, 4, 7, 10, 13, 16, 19 i 22 zawierają liczby przypadków gradu, kolumny 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20 i 23 liczby dni z gradem, a kolumny 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 i 24 średnie liczby przypadków gradu, obliczone na 1 dzień z gradem; kolumna 25 zawiera datę pierwszego, a kolumna 26 datę ostatniego gradu w każdym roku, i wreszcie kolumna 27 zawiera długość peryodu gradowego, t. j. liczbę dni, jaka upływała od pierwszego do ostatniego gradu włącznie.

W tabl. VIII—XIV kolumny 1, 4, 7 i 10 zawierają daty każdego wielkiego gradobicia w każdym miesiącu [1]); kolumny 2, 5, 8 i 11 zawierają liczby powiatów sądowych, a kolumny 3, 6, 9 i 12 liczby gmin, nawiedzonych przez każde wielkie gradobicie. Kolumna 13 podaje ogólną liczbę gradobić, a kolumna 14 ogólną liczbę gmin, nawiedzonych przez te gradobicia, i wreszcie kolumna 15 zawiera ogólne liczby gmin, nawiedzonych przez gradobicia i obliczone przeciętnie na 100 km.² powierzchni całego kraju lub każdej grupy powiatów sądowych.

Na załączonej tablicy graficznej górna część przedstawia rozkład przypadków gradowych każdej grupy, oraz całego kraju, na pojedyncze lata, lecz nie według liczb absolutnych, a tylko według zredukowanych do 100 km.² powierzchni (według wartości A); dolna część tej samej tablicy przedstawia średnie dzienne (na 1 dzień z gradem) liczby przypadków gradu również każdej grupy, oraz całego kraju i także według liczb zredukowanych do 100 km.² powierzchni.

---

[1]) Tylko miesiąc maj, czerwiec, lipiec i sierpień wykazują wielkie gradobicia.

Jak to widać z omówionych tablic, liczby przypadków gradowych nie są bynajmniej rozłożone równomiernie we wszystkich latach rozpatrywanego okresu. Przeciętna roczna liczba przypadków gradu wynosi:

W	grupie	I . . . 109
„	„	II . . . 81
„	„	III . . . 83
„	„	IV . . . 116
„	„	V . . . 149
„	„	VI . . . 100
a w całym kraju .		637.

Wobec tego rozkład lat, w których liczba przypadków gradu była większą od rocznej średniej, przedstawia się, jak następuje:

	1881	1882	1883	1884	1885	1886	1887	1888	1889	1890	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	razem +	razem —
Gr. I	.	+	+	+	+	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	+	8	10
Gr. II	—	+	+	+	+	—	—	—		+	+	—	—	+	+	—	—	—	8	10
Gr. III	+	—	+	—	+	—	—	—	—	+	+	—	—	+	—	—	—	—	6	12
Gr. IV	—	—	—	—	+	—	+	—	—	+	+	—	—	—	+	—	—	+	6	12
Gr. V	—	—	+	—	—	—	—	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	+	5	13
Gr. VI	—	—	+	—	+	—	—	+	—	+	+	—	—	—		—	—	+	6	12
Cały kraj	—	—	+	—	+	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—	—	+	5	13
Gr. I—VI +	2	2	5	2	5	0	1	2	0	6	6	0	0	2	2	0	0	4		
Gr. I—VI —	4	4	1	4	1	6	5	4	6	0	0	6	6	4	4	6	6	2		

(w tem zestawieniu znak + oznacza, iż liczba przypadków gradu była większa, niż średnia roczna, a znak — odwrotnie, iż liczba ta była mniejsza od średniej).

Na uwagę zasługują dwa po sobie następujące lata 1890. i 1891., które we wszystkich grupach i w całym kraju wykazują liczby przypadków gradu większe od średnich rocznych i to tak, że różnice in plus między liczbą przypadków gradu z tych lat a średnią roczną są właśnie w tych latach największe; mianowicie różnice te wynoszą:

w roku 1890

W grupie	I	129,	t. j.	118·3%	średniej	rocznej
„ „	II	71	„	87·7%	„	„
„ „	III	173	„	208·4%	„	„
„ „	IV	75	„	64·7%	„	„
„ „	V	82	„	55·0%	„	„
„ „	VI	37	„	37·0%	„	„
w całym kraju	. . .	568	„	89·2%	„	„

w roku 1891

W grupie	I	121,	t. j.	111·0%	średniej	rocznej
„ „	II	96	„	118·4%	„	„
„ „	III	99	„	119·3%	„	„
„ „	IV	93	„	80·1%	„	„
„ „	V	274	„	183·9%	„	„
„ „	VI	206	„	206·0%	„	„
w całym kraju	. . .	890	„	139·7%	„	„

Oprócz tego odznaczają się lata 1883. i 1885., w których liczby przypadków gradu 5-ciu grup są większe od średniej rocznej, a także rok 1898., co do którego można powiedzieć to samo o 4-ch grupach.

Bezpośrednio po dwóch latach 1890. i 1891., tak obfitujących w grady, następują znów dwa lata 1892. i 1893., także wybitne, ale w odwrotnym kierunku, gdyż ich liczby przypadków gradu są mniejsze od średnich rocznych we wszystkich grupach i w całym kraju; takiemi samemi są też lata 1886., 1889., 1896. i 1897. Razem więc było 6 takich lat, a między niemi odznacza się rok 1892., wykazujący wogóle najmniejszą liczbę przypadków gradu. Różnice in minus między roczną liczbą przypadków gradu a średnią roczną są tego roku następujące:

w roku 1892

W grupie	I	77,	t. j.	70·6%	średniej	rocznej
„ „	II	51	„	62·7%	„	„
„ „	III	45	„	54·2%	„	„
„ „	IV	64	„	55·2%	„	„
„ „	V	48	„	32·2%	„	„

W grupie VI	14, t. j.	14·0%	średniej rocznej
w całym kraju . . .	298 „	46·8%	„ „

Po za tem w roku 1887. liczba przypadków gradu była mniejsza od średniej rocznej w 5-ciu grupach, a w latach 1881., 1882., 1884., 1888., 1894. i 1895. w 4-ch grupach.

Zestawiając to wszystko i biorąc na uwagę powierzchnię każdej grupy, znajdziemy, że w rozpatrywanym okresie było 6 lat takich, w których więcej, niż $^3/_4$ całego kraju. miało liczbę przypadków gradu większą od rocznej średniej (1883., 1885., 1888., 1890., 1891. i 1898.), a 12 lat takich, w których więcej, niż $^3/_4$ całego kraju, miało liczbę przypadków gradu mniejszą od średniej rocznej (1881, 1882, 1884, 1886, 1887, 1889, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896 i 1897).

Największą liczbę lat (8), w których liczba przypadków gradu była większa od średniej rocznej, przedstawiają grupy I i II, te właśnie, które były nawiedzane przez grad najobficiej w stosunku do swej powierzchni. Wprost odwrotnie występuje grupa V (5 takich lat), która pod tym względem także jest zbliżoną do całego kraju wogóle (również 5 lat). Zaznaczyć też należy, że grupa II w r. 1898. słabiej była nawiedzoną przez grad mimo, iż rok ten należał do więcej obfitujących w grady, a odwrotnie grupa V w r. 1888. miała gradów stosunkowo znaczną ilość, jakkolwiek ten rok sprowadził w całym kraju gradów wogóle mniej (tabl. III i VI).

Porównywając rozpatrywany okres 1881—1898 z okresem również 18-letniem 1867—1884 według obliczeń Dra Wierzbickiego [1]), znajdujemy następujące cechy: W okresie 1881—1898 jest 5 lat o liczbie przypadków gradu w całym kraju większej, niż średnia roczna (1883, 1885, 1890, 1891 i 1898), zaś w okresie 1867—1884 takich lat widzimy 10 (1867, 1869, 1871, 1872, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884). W okresie 1881—1898 suma różnic między liczbą przypadków gradu każdego z owych 5-ciu lat i średnią roczną wynosi 1.815 czyli 15·8% ogólnej liczby (11.470) wszystkich przypadków gradu, a na każdy rok z tych 5-ciu lat przypada średnio 363, czyli 3·2% tejże ogólnej liczby 11·470. Postępując podobnie z okresem 1867—1884, otrzymamy, jako taką samą sumę różnic owych 10 lat, wykazujących najwięcej gradów, liczbę 1119,

[1]) Dr. Wierzbicki j. w.

czyli 14·7% ogólnej liczby (7.616) wszystkich przypadków gradu w tym okresie, procentowo więc prawie tak samo, jak w okresie 1881—1898, jednakże na każdy rok z owych 10 lat przypada w okresie 1867—1884 przeciętnie 112, czyli 1·5% tejże ogólnej liczby 7·616. Powiedzieć więc trzeba, iż w okresie 1881—1898 silniejsze gradobicia były skoncentrowane na mniejszą liczbę lat i w każdym takim roku występowały intenzywniej, niż w okresie 1867—1884.

W przebiegu rocznych ilości przypadków gradu napotykamy minima okresu 1867—1884 w latach 1870 i 1878 [1]), a okresu 1881—1898 w latach 1886 i 1892 (tabl. I), a zarazem na lata 1870, 1883 i 1893 przypadały maxima w peryodzie plam słonecznych [2]). Odpowiadałoby to twierdzeniu, iż okresowość gradów pozostaje w związku z 11-letnią okresowością plam słonecznych, przyczem około pory plam słonecznych przypada minimum gradów.

Dla scharakteryzowania różnic, jakie zachodzą między omawianemi grupami powiatów sądowych, zostały tu obliczone wielkości odnoszące się do każdej grupy i do całego kraju, nazwane tutaj α, β, γ i δ, które oznaczają:

$$\alpha = \frac{p}{P} : \frac{s}{S}; \quad \beta = \frac{m}{M} : \frac{s}{S}; \quad \gamma = \frac{a}{b},$$

gdzie:

p oznacza liczbę przypadków gradu jednej grupy z okresu 1881—1898
P „ „ „ „ całego kraju „ „
m „ „ dni z gradem jednej grupy „ „
M oznacza liczbę z gradem całego kraju z okresu 1881—1898, przytem ta liczba jest wzięta jako suma liczb m z oddzielnych grup; w ten sposób, ponieważ jeden i ten sam dzień może być tutaj policzony kilka razy, jeśli tego dnia zdarzył się grad w kilku grupach, przeto M jest większe od prawdziwej liczby dni z gradem w całym kraju;
s oznacza powierzchnię jednej grupy
S „ „ całego kraju
a oznacza średnią liczbę dni z gradem jednego miesiąca lub szeregu miesięcy
b oznacza liczbę dni odpowiedniego miesiąca lub szeregu miesięcy.

[1]) Dr. Wierzbicki j. w.

[2]) Dr. J. Hann-Lehrbuch d. Meteorologie-Leipzig 1901, str. 664.

Tablica IV.

	Kwiecień			Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Wrze	
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1881	—	—	—	8	2	4·0	25	8	3·1	43	2	21·5	9	4	2·2	—	—
1882	—	—	—	6	3	2·0	19	6	3·2	53	5	10·6	3	1	3·0	—	—
1883	—	—	—	4	2	2·0	42	8	5·2	23	4	5 7	12	4	3·0	7	2
1884	—	—	—	2	2	1·0	24	6	4·0	31	9	3·4	9	3	3·0	—	—
1885	—	—	—	2	2	1·0	32	4	8·0	64	13	4·9	3	2	1·5	—	—
1886	—	—	—	1	1	1·0	11	6	1·8	15	5	3·0	22	4	5·5	—	—
1887	—	—	—	5	2	2·5	15	7	2·1	3	1	3·0	16	5	3·2	1	1
1888	—	—	—	4	1	4·0	6	3	2·0	8	4	2·0	32	7	4·6	1	1
1889	—	—	—	14	7	2·0	21	5	4 2	23	4	5·7	1	1	1·0	1	1
1890	1	1	1·0	44	8	5·5	37	7	5·3	152	8	19·0	22	6	3·7	—	—
1891	—	—	—	13	4	3·2	70	16	4·4	98	11	8·9	1	1	1·0	—	—
1892	—	—	—	2	2	1·0	25	6	4·2	10	1	10·0	1	1	1·0	—	—
1893	—	—	—	1	1	1·0	16	7	2·3	39	4	9·7	4	3	1·3	1	1
1894	—	—	—	5	4	1·2	37	10	3·7	43	4	10·7	2	2	1·0	—	—
1895	—	—	—	3	2	1·5	28	3	9·3	17	4	4·2	31	4	7·7	—	—
1896	—	—	—	12	3	4·0	29	5	5·8	—	—	—	12	5	2·4	—	—
1897	—	—	—	14	6	2·3	4	1	4·0	25	5	5·0	2	1	2·0	—	—
1898	—	—	—	2	1	2·0	50	3	16·7	7	2	3·5	12	4	3·0	—	—
1881–1898 Sa abs.	1	—	—	142	—	—	491	—	—	654	—	—	194	—	—	11	—
1881–1898 Sa %	0·1	—	—	9·5	—	—	32·9	—	—	43·8	—	—	13·0	—	—	0·7	—
1881–1898 Sa na 100 km² (A)	0·02	—	—	3·3	—	—	11·3	—	—	15·1	—	—	4·5	—	—	0·3	—
1881–1898 Sa abs.	—	1	—	—	53	—	—	111	—	—	86	—	—	58	—	—	6
1881–1898 Sa %	—	0·3	—	—	16·8	—	—	35·3	—	—	27·3	—	—	18·4	—	—	1·9
średnio na rok	—	—	0·1	—	—	2·3	—	—	5 0	—	—	7·3	—	—	2·8	—	—
średnio na rok i 100 km.²	—	—	0·002	—	—	0·05	—	—	0·1	—	—	0·2	—	—	0·06	—	—

Grupa III (powierzchnia 5·5%).

średnio dziennie	Październik			Ogółem			Data gradu		Peryod gradowy dni
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	pierwszego	ostatniego	
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
–	—	—	—	85	16	5·3	25/5	19/8	87
—	—	—	—	81	15	5·4	16/5	13/8	90
3·5	—	—	—	88	20	4·4	11/5	7/9	120
—	—	—	—	66	20	3·3	21/5	12/8	84
—	—	—	—	101	21	4·8	8/5	24/8	109
—	—	—	—	49	16	3·1	27/5	27/8	93
1·0	—	—	—	40	16	2·5	21/5	16/9	119
1·0	—	—	—	51	16	3·2	21/5	3/9	106
1·0	—	—	—	60	18	3·3	5/5	22/9	141
—	—	—	—	256	30	8·5	20/4	16/8	119
—	—	—	—	182	32	5·7	17/5	16/8	92
—	—	—	—	38	10	3·8	11/5	26/8	108
1·0	—	—	—	61	16	3·8	20/5	3/9	107
—	—	—	—	87	20	4·3	15/5	6/8	84
—	—	—	—	79	13	6·1	19/5	20/8	94
—	—	—	—	53	13	4·1	13/5	31/8	111
—	—	—	—	45	13	3·5	9/5	4/8	87
—	—	—	—	71	10	7·1	23/5	16/8	86
—	—	—	—	1493	—	—	—	—	—
—	—	—	—	100·0	—	—	—	—	—
—	—	—	—	34·4	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	315	—	—	—	—
—	—	—	—	—	100·0	—	—	—	—
0·4	—	—	—	—	—	4·9	15/5	24/8	102
01	—	—	—	—	—	0·1	—	—	—

Liczba gmin, które były nawiedzone przez grad w okresie 1881—1898

	razy								Ogółem
	1–3	4–6	7–9	10–12	13–15	16–18	19–21	>21	
	wynosi								
abs.	211	91	36	17	9	1	1	2	368
%	57·3	24·7	9·8	4·6	2·5	0·3	0·3	0·5	100·0

Tablica V.

	Kwiecień			Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Wrze	
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1881	—	—	—	5	3	1·7	20	8	2·5	68	2	34·0	12	5	2·4	—	—
1882	—	—	—	5	3	1·7	33	6	5·5	52	6	8·7	2	2	1·0	—	—
1883	—	—	—	8	3	2·7	44	9	4·9	47	7	6·7	8	4	2·0	—	—
1884	—	—	—	5	2	2·5	50	12	4·2	43	8	5·4	2	2	1·0	—	—
1885	1	1	1·0	18	5	3·6	57	8	7·1	91	14	6·5	5	3	1·7	1	1
1886	—	—	—	3	2	1·5	20	9	2·2	18	5	3·6	15	3	5·0	—	—
1887	3	3	1·0	42	12	3·5	32	7	4·6	7	5	1·4	34	6	5·7	2	2
1888	—	—	—	7	3	2·3	5	4	1·2	43	10	4·3	33	8	4·1	1	1
1889	—	—	—	10	7	1·4	47	7	6·7	22	7	3·1	9	2	4·5	—	—
1890	1	1	1·0	57	9	6·3	48	7	6·9	60	10	6·0	23	7	3·3	2	2
1891	—	—	—	20	6	3·3	122	15	8·1	62	11	5·6	4	2	2·0	1	1
1892	—	—	—	7	3	2·3	39	11	3·5	2	2	1·0	4	4	1·0	—	—
1893	—	—	—	2	2	1·0	16	4	4·0	55	6	9·2	15	7	2·1	2	2
1894	—	—	—	16	9	1·8	54	9	6·0	37	9	4·1	4	3	1·3	1	1
1895	—	—	—	7	4	1·7	31	10	3·1	33	8	4·1	57	6	9·5	—	—
1896	—	—	—	13	4	3·2	35	10	3·5	3	2	1·5	13	6	2·2	2	2
1897	—	—	—	19	6	3·2	24	7	3·4	46	8	5·7	10	2	5·0	—	—
1898	—	—	—	12	6	2·0	158	8	19·7	20	5	4·0	16	5	3·2	—	—
1881—1898 Sa abs.	5	—	—	256	—	—	835	—	—	709	—	—	266	—	—	12	—
1881—1898 Sa %	0·24	—	—	12·28	—	—	40·07	—	—	34·02	—	—	12·77	—	—	0·57	—
1881—1898 Sa na 100 km² (A)	0·06	—	—	3·0	—	—	9·9	—	—	8·6	—	—	3·0	—	—	0·1	—
1881—1898 Sa abs.	—	5	—	—	89	—	—	151	—	—	125	—	—	77	—	—	12
1881—1898 Sa %	—	1·1	—	—	19·4	—	—	32·8	—	—	27·2	—	—	16·7	—	—	2·6
średnio na rok	—	—	0·2	—	—	2·5	—	—	5·4	—	—	6·4	—	—	3·2	—	—
średnio na rok i 100 km.²	—	—	0·002	—	—	0·03	—	—	0·06	—	—	0·08	—	—	0·04	—	—

Grupa IV (powierzchnia 10·7%).

ń	Październik			Ogółem			Data gradu		Peryod gradowy dni
średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	pierwszego	ostatniego	
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
—	—	—	—	105	18	5·8	$^{25}/_{5}$	$^{29}/_{8}$	96
—	—	—	—	92	17	5·4	$^{15}/_{5}$	$^{31}/_{8}$	108
—	—	—	—	107	23	4·7	$^{11}/_{5}$	$^{20}/_{8}$	101
—	1	1	1·0	101	25	4·0	$^{21}/_{5}$	$^{18}/_{10}$	150
1·0	—	—	—	173	32	5·4	$^{30}/_{4}$	$^{2}/_{9}$	125
—	—	—	—	56	19	2·9	$^{27}/_{5}$	$^{27}/_{8}$	92
1·0	—	—	—	120	35	3·4	$^{21}/_{4}$	$^{19}/_{9}$	151
1·0	—	—	—	89	26	3·4	$^{21}/_{5}$	$^{3}/_{9}$	105
—	—	—	—	88	23	3·8	$^{6}/_{5}$	$^{10}/_{8}$	96
1·0	—	—	—	191	36	5·3	$^{30}/_{4}$	$^{12}/_{9}$	135
1·0	—	—	—	209	35	6·0	$^{4}/_{5}$	$^{7}/_{9}$	126
—	—	—	—	52	20	2·6	$^{10}/_{5}$	$^{26}/_{8}$	108
1·0	—	—	—	90	21	4·3	$^{26}/_{5}$	$^{9}/_{9}$	106
1·0	—	—	—	112	31	3·6	$^{4}/_{5}$	$^{8}/_{9}$	127
—	—	—	—	128	28	4·6	$^{15}/_{5}$	$^{26}/_{8}$	103
1·0	—	—	—	66	24	2·7	$^{12}/_{5}$	$^{4}/_{9}$	115
—	—	—	—	99	23	4·3	$^{10}/_{5}$	$^{27}/_{8}$	109
—	—	—	—	206	24	8·6	$^{16}/_{5}$	$^{19}/_{8}$	92
—	1	—	—	2084	—	—	—	—	-
—	0·05	—	—	100·00	—	—	—	—	—
—	0·01	—	—	24·7	—	—	—	—	—
—	—	1	—	—	460	—	—	—	—
—	—	0·2	—	—	100·0	—	—	—	—
0·4	—	—	0·05	—	—	4·5	$^{12}/_{5}$	$^{6}/_{9}$	117
·005	—	—	0·001	—	—	0·05	—	—	—

Liczba gmin, które były nawiedzone przez grad w okresie 1881—1898

	razy								Ogółem
	1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	>21	
	wynosi								
abs.	460	121	41	15	8	3	2	4	654
%	70·3	18·5	6·3	2·3	1·2	0·5	0·3	0·6	100·0

W ten sposób wielkości α wyrażają, ile razy jakakolwiek grupa miała przypadków gradu za wiele lub za mało w stosunku do tego, jaką część całego kraju ta grupa stanowi; wielkości β, a także γ wyrażają to samo odniesione do liczby dni z gradem, a wielkości δ są prawdopodobieństwami gradu na jeden dzień.

Rezultat tych obliczeń jest następujący:

	A							a						
	Grupa						Cały kraj	Grupa						Cały kraj
	I	II	III	IV	V	VI		I	II	III	IV	V	VI	
Maj	5·5	4·1	3·3	3·0	2·1	0·7	1·8	3·1	2·3	1·9	1·7	1·2	0·4	1·0
Czerwiec	24·4	16·3	11·3	9·9	5·5	1·6	5.5	4·4	2·9	2·0	1·8	1·0	0·3	1·0
Lipiec	19·7	18·8	15·1	8·6	5·2	1·5	5·3	3·7	3·5	2·8	1·6	1·0	0·3	1·0
Sierpień	7·7	5·8	4·5	3·0	1·7	0·5	1·8	4·3	3·2	2·5	1·7	0·9	0·3	1·0
Kwiecień-Październ.	57·6	45·1	34·4	24·7	14·6	4·4	14·5	4·0	3·1	2·4	1·7	1·0	0·3	1·0

	β							γ						
	Grupa						Cały kraj[1])	Grupa						Cały kraj
	I	II	III	IV	V	VI		I	II	III	IV	V	VI	
Maj	2·9	3·1	2·1	1·8	0·9	0·4	1·0	0·1	0·1	0·1	0·2	0·2	0·2	0·3
Czerwiec	3·8	3·3	2·5	1·8	0·8	0·4	1·0	0·2	0·2	0·2	0·3	0·3	0·3	0·5
Lipiec	3·3	3·6	2·3	1·7	0·9	0·4	1·0	0·2	0·2	0·2	0·2	0·3	0·2	0·4
Sierpień	3·1	3 1	2·7	1·9	0·8	0·4	1·0	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·3
Kwiecień-Październ.	3·3	3·3	2·4	1·8	0·8	0·4	1·0	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·1	0·2

Widać stąd, że grupy I—III, najmniejsze co do powierzchni, miewają gradów stosunkowo najwięcej, a grupa VI, największa,

[1]) Obliczając cały kraj należy przyjąć $m = M$, wskutek czego wypadnie $\beta = \frac{M}{M} : \frac{S}{S} = 1$.

miewa gradów stosunkowo najmniej; to samo da się powiedzieć o liczbie dni z gradem. Na uwagę zasługuje grupa V, która najwięcej jest zbliżoną do przeciętnych warunków całego kraju, gdyż wartości α grupy V i całego kraju są prawie jednakowe, a podobnie też wartości β i A. Takim sposobem podlegają gradom w większym stopniu, niż cały kraj przeciętnie, grupy I—IV (zajmujące razem 24·6% powierzchni całego kraju, a w mniejszym stopniu, niż cały kraj przeciętnie — grupa VI (zajmująca 52·1% powierzchni całego kraju.

Z tablic I—VII wynika, że w grupie I było procentowo najmniej takich gmin, w których grad powtórzył się 1—3 razy w ciągu całego rozpatrywanego okresu (48·0%); w grupie VI było takich gmin względnie najwięcej (91·6%); w grupach I—IV razem, ten stosunek wynosi 59·7%. To też grupy I—IV, a zwłaszcza grupa I miała najwięcej takich gmin, które grad nawiedził znaczną liczbę razy, a grupy V i VI miały takich gmin najmniej. Liczba gmin, które miały grad więcej, niż 18 razy, t. j. więcej, niż przeciętnie raz co roku, wynosi:

w grupie	I . .	13.	t. j.	3·8%	liczby	gmin,	nawiedzonych	przez	grad
„	II .	6	„	2·0%	„	„	„	„	„
„	III . .	3	„	0·8%	„	„	„	„	„
„	IV . .	6	„	0·9%	„	„	„	„	„
„	V . .	3	„	0·3%	„	„	„	„	„
„	VI . .	3	„	0·3%	„	„	„	„	„

Jako częściej nawiedzone przez grady, można wymienić gminy: Romanówka, powiat sądowy Tarnopol, grupa I (24 razy, a z tego 4 razy w r. 1884.), Stupki pow. sąd. Tarnopol, gr. I (20 razy, a z tego po 3 razy w r. 1884. i 1887.). Kabarowce pow. sąd. Zborów, gr. I (25 razy, a z tego 4 razy w r. 1891.), Jezierna, powiat sąd. Zborów, gr. I (25 razy, a z tego po 3 razy w r. 1891. i 1898.), Latacz powiat sąd. Tłuste. gr. I (23 razy, a z tego 5 razy w r. 1896.), Obertyn, pow. sąd. Obertyn, gr. I (26 razy, a z tego 6 razy w r. 1896. i 4 razy w r. 1882.), Soroki pow. sąd. Buczacz, gr. II (22 razy, a z tego 4 razy w r. 1896.), Mogielnica pow. sąd. Budzanów, gr. II (24 razy, a z tego 4 razy w r. 1898.), Wygnanka pow. sąd. Czortków, gr. II (21 razy, a z tego 6 razy w r. 1891.), Grzymałów pow. sąd. Grzymałów, gr. II (22 razy, a z tego 6 razy w r. 1890.), Kopyczyńce pow. sąd. Kopyczyńce, gr. III (26 razy,

Tablica VI.

	Kwiecień			Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Wrze	
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1881	—	—	—	3	2	1·5	17	7	2·4	53	7	7·6	17	5	3·4	—	—
1882	1	1	1·0	11	4	2·7	54	7	7·7	49	9	5·4	6	4	1·5	—	—
1883	—	—	—	30	5	6·0	67	7	9·6	50	9	5·6	17	4	4·2	—	—
1884	—	—	—	9	3	3·0	70	9	7·8	61	9	6·8	3	2	1·5	—	—
1885	2	1	2·0	15	5	3·0	51	7	7·3	72	14	5·1	3	3	1·0	—	—
1886	—	—	—	12	4	3·0	82	8	10·2	22		3·7	14	4	3·5	—	—
1887	1	1	1·0	38	10	3·8	38	10	3·8	15	8	1·9	18	6	3·0	2	1
1888	1	1	1·0	12	3	4·0	17	4	4·2	67	11	6·1	79	8	9·9	2	1
1889	—	—	—	53	6	8·8	28	5	5·6	27	10	2·7	16	5	3·2	1	1
1890	—	—	—	80	13	6·2	48	9	5·3	79	8	9·9	24	6	4·0	—	—
1891		—	—	51	11	4·6	154	19	8·1	208	14	14·9	10	3	3·3	—	—
1892	—	—	—	6	4	1·5	50	9	5·6	42	3	14·0	3	2	1·5	—	—
1893	—	—	—	2	2	1·0	32	6	5·3	66	7	9·4	26	7	3·7	1	1
1894	—	—	—	8	5	1·6	56	13	4·3	47	8	5·9	4	1	4·0	—	—
1895	—	—	—	4	3	1·3	25	6	4·2	41	8	5·1	42	5	8·4	—	—
1896	—	—	—	11	6	1·8	37	8	4·6	15	6	2·5	14	6	2·3	2	2
1897	—	—	—	24	6	4·0	18	6	3·0	41	8	5·1	—	—	—	—	—
1898	—	—	—	12	6	2·0	171	6	28·5	2	1	2·0	15	4	3·7	—	—
abs.	5	—	—	381	—	—	1015	—	—	957	—	—	311	—	—	8	—
%	0·19	—	—	14·22	—	—	37·89	—	—	35·73	—	—	11·60	—	—	0·30	—
na 100 km² (A)	0·03	—	—	2·1	—	—	5·5	—	—	5·2	—	—	1·7	—	—	0·04	—
abs.	—	4	—	—	98	—	—	146	—	—	146	—	—	75	—	—	6
%		0·8	—	—	20·6	—	—	30·6	—	—	30·6	—	—	15·7	—	—	1·3
Średnio na rok		—	0·3	—	—	3·3	—	—	7·1	—	—	6·3	—	—	3·4	—	—
Średnio na rok i 100 km.²	—	—	0·002	—	—	0·02	—	—	0·04	—	—	0·03	—	—	0·02	—	—

Grupa V (powierzchnia 23·3%).

średnio dziennie	Październik			Ogółem			Data gradu		Peryod gradowy dni
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	pierwszego	ostatniego	
18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
—	—	—	—	90	21	4·3	25/5	25/8	96
—	—	—	—	121	25	4·8	17/4	27/8	133
—	1	1	1·0	165	26	6·3	11/5	3/10	146
—	1	1	1·0	144	24	6·0	21/5	18/10	151
—	—	—	—	143	30	4·8	30/4	24/8	117
—	—	—	—	130	22	5·9	23/5	28/8	98
·0	—	—	—	112	36	3·1	21/4	18/9	151
·0	—	—	—	178	28	6·4	23/4	1/9	134
·0	—	—	—	125	27	4·6	12/5	16/9	128
—	—	—	—	231	36	6·4	5/5	26/8	114
—	—	—	—	423	47	9·0	11/5	5/8	87
—	—	—	—	101	18	5·6	3/5	9/8	99
·0	—	—	—	127	23	5·5	20/5	2/9	106
—	—	—	—	115	27	4·3	13/5	10/8	90
—	—	—	—	112	22	5·1	20/5	21/8	94
·0	—	—	—	79	28	2·8	13/5	4/9	115
—	—	—	—	83	20	4·1	10/5	29/7	81
—	—	—	—	200	17	11·8	16/5	13/8	90
—	2	—	—	2679	—	—	—	—	—
—	0·07	—	—	100·00	—	—	—	—	—
	0·01	—	—	14·6	—	—	—	—	—
—	—	2	—	—	477	—	—	—	—
—	—	0·4	—	—	100·0	—	—	—	—
·4	—	—	0·1	—	—	5·6	10/5	29/8	112
002	—	—	0·0005	—	—	0·03	—	—	—

Liczba gmin, które były nawiedzone przez grad w okresie 1881—1898

	razy								Ogółem
	1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	>21	
	wynosi								
abs.	972	137	32	15	2	2	1	2	1163
%	83·6	11·7	2·7	1·3	0·2	0·2	0·1	0·2	100·0

Tablica VII.

	Kwiecień			Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Wrz	
	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1881	—	—	—	6	3	2·0	8	5	1·6	32	6	5·3	8	5	1·6	—	—
1882	1	1	1·0	4	4	1·0	11	6	1·8	33	7	4·7	2	2	1·0	1	1
1883	—	—	—	27	5	5·4	48	9	5·3	35	10	3·5	9	4	2·2	—	—
1884	—	—	—	16	6	2·7	35	10	3·5	18	4	4·5	7	2	3·5	1	1
1885	—	—	—	10	6	1·7	31	12	2·6	65	14	4·6	—	—	—	—	—
1886	—	—	—	6	5	1·2	38	7	5·4	18	9	2·0	9	3	3·0	—	—
1887	3	3	1·0	41	13	3·2	14	6	2·3	16	10	1·6	7	4	1·7	—	—
1888	1	1	1·0	16	5	3·2	23	8	2·9	43	12	3·6	76	9	8·4	1	1
1889	—	—	—	40	11	3·6	22	9	2·4	10	4	2·5	2	2	1·0	2	2
1890	2	2	1·0	37	9	4·1	38	5	7·6	41	9	4·6	15	9	1·7	4	3
1891	5	3	1·7	23	6	3·8	138	17	8·1	135	16	8·4	5	3	1·7	—	—
1892	—	—	—	9	5	1·8	67	12	5·6	2	1	2·0	6	3	2·0	2	2
1893	—	—	—	—	—	—	20	6	3·3	29	8	3·6	10	7	1·4	—	—
1894	—	—	—	15	6	2·5	19	10	1·9	26	5	5·2	13	5	2·6	3	2
1895	—	—	—	3	3	1·0	8	2	4·0	30	6	5·0	21	5	4·2	—	—
1896	—	—	—	11	7	1·6	18	8	2·2	20	8	2·5	3	2	1·5	—	—
1897	—	—	—	16	4	4·0	30	7	4·3	42	6	7·0	6	3	2·0	—	—
1898	—	—	—	12	7	1·7	106	8	13·2	1	1	1·0	12	5	2·4	—	—
1881—1898 Sa abs. . . .	12	—	—	292	—	—	674	—	—	596	—	—	211	—	—	14	—
1881—1898 Sa %	0·6	—	—	16·2	—	—	37·4	—	—	33·1	—	—	11·7	—	—	0·8	—
1881—1898 Sa na 100 km² (A)	0·03	—	—	0·7	—	—	1·6	—	—	1·5	—	—	0·5	—	—	0·03	—
abs. . . .	—	10	—	—	105	—	—	147	—	—	136	—	—	73	—	—	12
%	—	2·1	—	—	21·6	—	—	30·2	—	—	28·0	—	—	15·0	—	—	2·5
średnio na rok	—	—	0·3	—	—	2·5	—	—	4·3	—	—	4·0	—	—	2·3	—	—
średnio na rok i 100 km.²	—	—	0·0007	—	—	0·006	—	—	0·01	—	—	0·01	—	—	0·006	—	—

Grupa VI (powierzchnia 52·1%).

ń		Październik		Ogółem			Data gradu		Peryod gradowy dni
	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	gmin	dni	gmin średnio dziennie	pierwszego	ostatniego	
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
	—	—	—	—	54	19	2·8	25/5	21/8	89
	1·0	—	—	—	52	21	2·5	17/4	1/9	138
	—	1	1	1·0	120	29	4·1	11/5	3/10	146
	1·0	2	2	1·0	79	25	3·2	2/5	18/10	170
	—	—	—	—	106	32	3·3	8/5	25/7	79
	—	—	—	—	71	24	3·0	23/5	26/8	96
	—	—	—	—	81	36	2·3	21/4	26/8	128
	1·0	—	—	—	160	36	4·4	28/4	3/9	134
	1·0	—	—	—	76	28	2·7	5/5	22/9	141
	1·3	—	—	—	137	37	3·7	19/4	3/9	143
	—	—	—	—	306	45	6·8	21/4	31/8	133
	1·0	—	—	—	86	23	3·7	6/5	7/9	125
	—	—	—	—	59	21	2·8	14/6	27/8	75
	1·5	—	—	—	76	28	2·7	10/5	8/9	122
	—	—	—	—	62	16	3·9	11/5	25/8	107
	—	—	—	—	52	25	2·1	5/5	8/8	96
	—	—	—	—	94	20	4·7	10/5	15/8	98
	—	—	—	—	131	21	4·1	16/5	16/8	93
	—	3	—	—	1802	—	—	—	—	—
	—	0·2	—	—	100·0	—	—	—	—	—
	—	0·007	—	—	4·4	—	—	—	—	—
	—	—	3	—	--	486	—	—	—	—
	--	—	0·6	—	—	100·0	—	—	—	—
	0·4	—	—	0·1	—	—	3·5	7/5	31/8	117
	0·001	—	—	0·0002	—	—	0·009	—	—	—

Liczba gmin, które były nawiedzone przez grad w okresie 1881—1898

	razy								Ogółem
	1—3	4—6	7—9	10—12	13—15	16—18	19—21	>21	
	wynosi								
abs.	922	55	13	10	2	1	2	1	1006
%	91·6	5·5	1·3	1·0	0·2	0·1	0·2	0·1	100·0

a z tego 7 razy w r. 1890., 5 razy w r. 1884. i 4 razy w r. 1894), Hrehorów pow. sąd. Monasterzyska, gr. IV (23 razy, a z tego 4 razy w 1881.).

Co się tyczy rozkładu gradów na oddzielne miesiące, to znaczna ich część przypada na czerwiec (32·9% do 42·4%) i lipiec (33·1% do 43·8%), przyczem czerwiec przewarza wogóle nad lipcem z wyjątkiem grup II i III, w których odwrotnie lipiec przeważa pod tym względem nad czerwcem; różnice między czerwcem i lipcem są stosunkowo największe w grupie I i III, a najmniejsze w grupie V i całym kraju. Znacznie mniejsze liczby przypadków gradu wykazuje maj (9·2% do 16·2% i sierpień (11·6% do 13·4%), zaś na pozostałe miesiące przypadają tylko drobne ilości. Zdarzyły się jednakowoż lata, w których sierpień miał więcej gradów, niż lipiec (1887, 1888, 1895, 1898), a maj więcej, niż czerwiec (1887, 1890). Wyróżnia się rok 1898., w którym grady były skoncentrowane na czerwiec, a lipiec miał ich mniej, niż nawet maj lub sierpień (maj 66, czerwiec 605, lipiec 32, sierpień 102, kwiecień-październik 805)

Liczba dni z gradem jest rozłożoną na oddzielne miesiące analogicznie do liczby przypadków gradu, a więc pierwsze miejsce zajmują czerwiec (30·2% do 37·1%) i lipiec (26·7 do 31·8); potem następują maj (16·5% do 21·6%) i sierpień (15·0% do 18·4%), a w końcu dopiero pozostałe miesiące. Czerwiec przeważa nad lipcem we wszystkich grupach i w całym kraju (z wyjątkiem grupy V, gdzie czerwiec i lipiec mają jednakowe liczby dni z gradem) tak, że w grupach II i III, w których lipiec wykazuje więcej przypadków gradu, niż czerwiec, wypada przeciętnie na jeden dzień z gradem gmin nawiedzonych przez ten rodzaj opadu, więcej w lipcu, niż w czerwcu. Ta liczba przypadków gradu, przypadających średnio na jeden dzień z gradem, jest wogóle największa w czerwcu i lipcu, mniejsza w maju i w sierpniu, a jeszcze mniejsza w pozostałych miesiącach. Stoi to w związku z tem, że liczba wielkich gradobić jest największa w czerwcu i w lipcu, mniejsza w sierpniu, a jeszcze mniejsza w maju (tabl. VIII—XIV).

Tak więc w rocznym przebiegu gradów widzimy maximum w czerwcu, a potem w lipcu (razem przeszło 70%) i cały okres najczęstszych gradów wypada ścieśniony w porównaniu z takimże okresem np. w Saksonii albo Bawaryi, gdzie pierwsze maximum przypada już na maj, a drugie na lipiec. Wpływ musi tu wywie-

rać pora ustalania się pewnych, dostatecznie wysokich temperatur, które, im więcej na wschód, tem mogą być późniejsze. Zgadza się z tem przeciętna pora pierwszego gradu, która we wschodniej części kraju wypada później, niż w zachodniej (w grupie I 15. maja, a w grupie VI 7. maja), a ten sam miesiąc maj w grupach, położonych więcej na zachód, wykazuje procentowo większe liczby przypadków gradu (w grupie I 9·6%, w grupie V 14·2%, w grupie VI 16·2%).

Wewnątrz miesięcy, najwięcej obfitujących w grady, t. j. w czerwcu i w lipcu występuje główne maximum tych opadów w końcu czerwca i w początku lipca (mniej więcej 27. czerwca do 4. lipca), oraz jeszcze jedno w trzecim tygodniu lipca, które specyalnie w grupach I—III jest cokolwiek przesunięte ku końcowi tego miesiąca; poza tem można dostrzedz pewne wzmożenie się gradów w pierwszej połowie czerwca. Najczęściej powtarzające się daty gradów są: w grupie I 2 czerwca. (8 razy), w grupie II 12., 15., 30. czerwca i 4. lipca (po 7 razy), w grupie III 9. i 10. czerwca oraz 2. lipca (po 6 razy), w grupie IV 12. czerwca (10. razy), w grupie V 1. i 25. lipca (po 8 razy), w VI 29. czerwca 4. i 12. lipca (po 7 razy), a w całym kraju 18. czerwca i 1. lipca (po 13 razy).

Przechodząc do omówienia wielkich gradobić, zaznaczyć trzeba najprzód, że stosunek liczby przypadków gradu, objętych przez wielkie gradobicia, do ogólnej liczby przypadków gradu jest we wszystkich grupach prawie jednakowy; mianowicie stosunek ten wynosi w całym okresie 1881—1888 (w procentach ogólnej liczby gradów):

	Grupa						Cały kraj
	I	II	III	IV	V	VI	
Maj	29·3	30·1	29·6	36·3	39·6	26·4	32·9
Czerwiec	66·2	69·1	68·6	75·2	71·3	62·0	69·0
Lipiec	65·0	64·5	71·1	66·2	66·7	58·4	65·5
Sierpień	30·9	33·9	43·8	42·5	38·6	35·5	37·6
Maj-Sierpień	57·2	58·8	62·2	62·0	61·0	50·9	58·9

Tablica VIII.

Cały kraj.

	Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Ogółem		
	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	gradobić	gmin abs.	gmin na 100 km²
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1881	—	—	—	6	12	32	3	43	172	—	—	—	3	328	0·4
	—	—	—	—	—	—	21	25	124	—	—	—			
1882	—	—	—	9	15	64	10	24	153	—	—	—	3	297	0·4
	—	—	—	—	—	—	29	23	80	—	—	—			
1883	—	—	—	13	29	60	15	17	72	—	—	—	3	271	0·3
	—	—	—	29	44	139	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	4	9	34	7	30	85	—	—	—			
	—	—	—	10	20	37	18	21	42	—	—	—			
1884	—	—	—	12	21	37	—	—	—	—	—	—	7	422	0·5
	—	—	—	15	32	116	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	30	27	71	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	25	43	124	3	12	43	—	—	—			
1885	—	—	—	28	17	44	6	37	113	—	—	—	6	442	0·6
	—	—	—	29	25	42	15	28	85	—	—	—			
1886	—	—	—	1	23	90	28	29	45	12	23	53	3	188	0·2
1887	28	20	41	4	18	43	—	—	—	14	12	34	5	202	0·3
	—	—	—	18	21	40	—	—	—	18	22	44			
1888	—	—	—	—	—	—	18	9	41	2	34	122	4	319	0·4
	—	—	—	—	—	—	28	21	93	3	10	63			
1889	16	15	63	1	27	47	14	29	80	—	—	—	4	246	0·3
	—	—	—	3	27	56	—	—	—	—	—	—			
	5	6	38	29	18	44	3	34	226	—	—	—			
1890	13	28	43	30	38	136	7	29	101	—	—	—	8	702	0·9
	24	22	57	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	27	28	57	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	24	18	65	8	37	119	1	32	138	—	—	—			
	—	—	—	9	35	161	4	26	51	—	—	—			
1891	—	—	—	10	18	70	10	31	143	—	—	—	10	1136	1·4
	—	—	—	20	48	140	30	52	153	—	—	—			
	—	—	—	23	32	96	—	—	—	—	—	—			
1892	—	—	—	15	21	89	14	20	62	—	—	—	2	151	0·2
	—	—	—	26	23	38	9	31	69	—	—	—			
1893	—	—	—	—	—	—	13	32	101	—	—	—	5	289	0·4
	—	—	—	—	—	—	23	17	36	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	30	21	45	—	—	—			
	—	—	—	12	20	37	4	22	39	—	—	—			
1894	—	—	—	18	24	51	13	15	80	—	—	—	6	326	0·4
	—	—	—	20	21	51	15	24	68	—	—	—			
	—	—	—	19	37	115	2	23	39	5	45	142			
1895	—	—	—	—	—	—	23	15	35	—	—	—	5	373	0·5
	—	—	—	—	—	—	30	15	42	—	—	—			
	28	24	48	8	25	39	—	—	—	—	—	—			
1896	—	—	—	14	30	66	—	—	—	—	—	—	4	186	0·2
	—	—	—	24	16	33	—	—	—	—	—	—			
1897	26	28	46	18	24	83	22	15	46	—	—	—	4	227	0·3
	—	—	—	—	—	—	29	21	52	—	—	—			
	—	—	—	27	16	106	—	—	—	13	29	79			
1898	—	—	—	29	53	315	—	—	—	—	—	—	4	654	0·8
	—	—	—	30	36	154	—	—	—	—	—	—			
			458			3019			2745			537	86	6759	8·6
1881—1898	gradobić 458 / 9 = 51		9	gradobić 3019 / 37 = 82		37	gradobić 2745 / 33 = 83		33	gradobić 537 / 7 = 77		7	6759 / 86 = 79		

Tablica IX. Grupa I.

	Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Ogółem		
	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	gradobić	gmin abs.	gmin na 100 km.²
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1881	—	—	—	6	2	13	3	5	22	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	21	7	46	—	—	—	3	81	2·4
1882	—	—	—	—	—	—	10	6	40	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	29	3	20	—	—	—	2	60	1·8
1883	—	—	—	29	6	23	—	—	—	—	—	—	1	23	0·7
	—	—	—	4	3	26	7	5	13	—	—	—			
	—	—	—	10	2	7	18	3	12	—	—	—			
1884	—	—	—	12	4	6	—	—	—	—	—	—	7	126	3·7
	—	—	—	15	5	48	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	30	4	14	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	25	4	25	6	5	24	—	—	—			
1885	—	—	—	28	3	20	15	6	33	—	—	—	5	109	3·2
	—	—	—	29	3	7	—	—	—	—	—	—			
1886	—	—	—	1	1	1	28	6	13	12	2	2	3	16	0·5
1887	28	1	6	4	5	9	—	—	—	14	3	13	5	48	1·4
	—	—	—	18	2	11	—	—	—	18	3	9			
1888	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1	13	1	13	0·4
1889	16	1	1	1	4	10	14	4	31	—	—	—	4	46	1·4
	—	—	—	3	2	4	—	—	—	—	—	—			
	13	2	2	30	5	40	3	7	34	—	—	—			
1890	24	2	11	—	—	—	7	6	33	—	—	—	6	129	3·8
	27	6	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	8	3	10	1	1	2	—	—	—			
1891	—	—	—	9	5	57	4	1	1	—	—	—			
	—	—	—	20	4	22	10	5	19	—	—	—	8	138	4·1
	—	—	—	23	6	25	30	2	2	—	—	—			
1892	—	—	—	—	—	—	14	3	6	—	—	—	1	6	0·2
	—	—	—	26	3	3	9	3	9	—	—	—			
1893	—	—	—	—	—	—	13	4	23	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	23	3	4	—	—	—	5	44	1·3
		—	—	—	—	—	30	2	5	—	—	—			
	—	—	—	12	7	12	4	3	10	—	—	—			
1894	—	—	—	18	3	10	13	2	6	—	—	—	5	42	1·2
	—	—	—	20	2	4	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	19	6	15	2	4	8	5	5	22			
1895	—	—	—	—	—	—	23	3	8	—	—	—	5	61	1·8
	—	—	—	—	—	—	30	3	8	—	—	—			
	28	4	20	8	4	6	—	—	—	—	—	—			
1896	—	—	—	14	5	17	—	—	—	—	—	—	4	49	1·4
	—	—	—	24	3	6	—	—	—	—	—	—			
1897	26	3	6	18	4	15	22	1	2	—	—	—	4	24	0·7
	—	—	—	—	—	—	29	1	1	—	—	—			
1898	—	—	—	29	5	51	—	—	—	13	5	22	3	106	3·1
	—	—	—	30	4	33	—	—	—	—	—	—			
			55			550			435			81	72	1121	33·0
1881—1898	gradobić 55 / 7 = 8			gradobić 550 / 31 = 18			gradobić 435 / 28 = 16			gradobić 81 / 6 = 14			1121 / 72 = 16		

Tablica X. Grupa II.

	Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Ogółem		
	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	gradobić	gmin abs.	gmin na 100 km.²
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1881	—	—	—	6	1	1	3	5	31	—	—	—	3	55	1·7
	—	—	—	—	—	—	21	5	23	—	—	—			
1882	—	—	—	—	—	—	10	4	59	—	—	—	2	65	2·0
	—	—	—	—	—	—	29	2	6	—	—	—			
1883	—	—	—	29	6	30	15	1	2	—	—	—	2	31	1·0
	—	—	—	4	2	2	7	5	24	—	—	—			
	—	—	—	10	1	3	18	3	4	—	—	—			
1884	—	—	—	12	4	12	—	—	—	—	—	—	7	67	2·1
	—	—	—	15	2	10	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	30	3	12	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	25	5	15	6	3	13	—	—	—			
1885	—	—	—	28	4	5	15	5	15	—	—	—	5	53	1·6
	—	—	—	29	2	5	—	—	—	—	—	—			
1886	—	—	—	1	1	1	28	2	2	12	3	7	3	10	0·3
1887	28	2	3	4	3	11	—	—	—	14	3	6	5	23	0·7
	—	—	—	18	2	2	—	—	—	18	1	1			
1888	—	—	—	—	—	—	28	1	22	3	3	27	2	49	1·5
1889	—	—	—	1	5	8	14	2	5	—	—	—	3	18	0·6
	—	—	—	3	2	5	—	—	—	—	—	—			
1890	24	5	17	30	4	18	3	5	27	—	—	—	5	80	2·5
	27	2	2	—	—	—	7	4	16	—	—	—			
	24	1	9	8	4	18	1	2	7	—	—	—			
	—	—	—	9	3	7	4	3	4	—	—	—			
1891	—	—	—	10	1	3	10	2	9	—	—	—	10	123	3·8
	—	—	—	20	6	24	30	2	16	—	—	—			
	—	—	—	23	6	26	—	—	—	—	—	—			
1892	—	—	—	15	1	6	14	2	3	—	—	—	2	9	0·3
	—	—	—	—	—	—	9	4	5	—	—	—			
1893	—	—	—	—	—	—	13	5	25	—	—	—	3	36	1·1
	—	—	—	—	—	—	30	4	6	—	—	—			
	—	—	—	12	2	4	4	5	12	—	—	—			
1894	—	—	—	18	2	4	13	4	23	—	—	—	6	59	1·8
	—	—	—	20	2	9	15	1	7	—	—	—			
	—	—	—	19	6	36	2	1	2	5	2	3			
1895	—	—	—	—	—	—	23	3	8	—	—	—	5	61	1·9
	—	—	—	—	—	—	30	2	12	—	—	—			
	28	5	6	8	3	7	—	—	—	—	—	—			
1896	—	—	—	14	4	13	—	—	—	—	—	—	4	39	1·2
	—	—	—	24	2	13	—	—	—	—	—	—			
1897	26	1	3	18	5	17	29	1	2	—	—	—	3	22	0·7
	—	—	—	27	1	6	—	—	—	13	6	19			
1898	—	—	—	29	2	28	—	—	—	—	—	—	4	54	1·7
	—	—	—	30	1	1	—	—	—	—	—	—			
			40			362			390			63	74	855	26·5
1881—1898	gradobić		6	gradobić		33	gradobić		29	gradobić		6			
	$\frac{40}{6} = 7$			$\frac{362}{33} = 11$			$\frac{390}{29} = 13$			$\frac{63}{6} = 10$			$\frac{855}{74} = 12$		

Tablica XI. Grupa III.

	Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Ogółem		
	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	gradobić	gmin	
														abs.	na 100 km.²
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1881	—	—	—	6	3	11	3	7	19	—	—	—	3	54	1·2
	—	—	—	—	—	—	21	4	24	—	—	—			
1882	—	—	—	9	1	10	10	5	26	—	—	—	3	39	0·9
	—	—	—	—	—	—	29	2	3	—	—	—			
1883	—	—	—	13	3	5	15	2	14	—	—	—	3	46	1·1
	—	—	—	29	6	27	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	10	3	5	7	2	4	—	—	—			
1884	—	—	—	12	3	3	18	1	1	—	—	—	6	27	0·6
	—	—	—	15	5	8	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	30	2	6	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	25	6	18	6	6	16	—	—	—			
1885	—	—	—	28	2	6	15	3	8	—	—	—	5	55	1·3
	—	—	—	29	4	7	—	—	—	—	—	—			
1886	—	—	—	1	1	1	28	5	10	12	4	17	3	28	0·6
1887	28	2	3	4	2	5	—	—	—	14	1	1	5	17	0·4
	—	—	—	18	1	1	—	—	—	18	3	7			
1888	—	—	—	—	—	—	28	1	1	2	3	9	3	24	0·5
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2	14			
1889	—	—	—	1	5	10	14	4	14	—	—	—	3	25	0·6
	—	—	—	3	1	1	—	—	—	—	—	—			
	13	2	4	30	6	24	3	6	102	—	—	—			
1890	24	6	16	—	—	—	7	5	28	—	—	—	6	179	4·1
	27	2	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	8	7	9	1	5	41	—	—	—			
	—	—	—	9	3	19	4	1	1	—	—	—			
1891	—	—	—	10	2	4	10	3	23	—	—	—	9	141	3·2
	—	—	—	20	5	10	30	4	20	—	—	—			
	—	—	—	23	4	14	—	—	—	—	—	—			
1892	—	—	—	—	—	—	14	6	10	—	—	—	1	10	0·2
	—	—	—	26	2	4	9	3	14	—	—	—			
1893	—	—	—	—	—	—	13	6	12	—	—	—	5	43	1·0
	—	—	—	—	—	—	23	2	4	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	30	2	9	—	—	—			
	—	—	—	12	2	8	4	1	2	—	—	—			
1894	—	—	—	18	6	10	13	5	36	—	—	—	6	69	1·6
	—	—	—	20	3	9	15	1	4	—	—	—			
1895	—	—	—	19	6	25	2	3	3	5	7	28	4	57	1·3
	—	—	—	—	—	—	23	1	1	—	—	—			
	28	4	7	8	4	9	—		—	—	—	—			
1896	—	—	—	14	7	14	—	—	—	—	—	—	4	31	0·7
	—	—	—	24	1	1	—	—	—	—	—	—			
1897	26	4	7	18	2	4	22	2	12	—	—	—	4	26	0·6
	—	—	—	—	—	—	29	2	3	—	—	—			
1898	—	—	—	29	3	17	—	—	—	13	2	9	3	58	1·3
	—	—	—	30	5	32	—	—	—	—	—	—			
			42			337			465			85	76	929	21·4
1881—1898	gradobić 42 / 6 = 7		6	gradobić 337 / 33 = 10		33	gradobić 465 / 30 = 15		30	gradobić 87 / 7 = 12		7	929 / 76 = 12		

Tablica XII. Grupa IV.

	Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Ogółem		
	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	gradobić	gmin abs.	gmin na 100 km.²
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1881	—	—	—	6	2	2	3	8	48	—	—	—	3	72	0·8
	—	—	—	—	—	—	21	5	22	—	—	—			
1882	—	—	—	9	2	20	10	7	26	—	—	—	3	57	0·7
	—	—	—	—	—	—	29	4	11	—	—	—			
1883	—	—	—	13	1	4	15	3	19	—	—	—	3	51	0·6
	—	—	—	29	7	28	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	4	2	4	7	7	16	—	—	—			
	—	—	—	10	5	10	18	2	3	—	—	—			
1884	—	—	—	12	6	11	—	—	—	—	—	—	7	64	0·8
	—	—	—	15	5	8		—	—	—	—	—			
	—	—	—	30	7	12		—	—	—	—	—			
	—	—	—	25	11	38	3	3	20	—	—	—			
1885	—	—	—	28	3	7	6	11	26	—	—	—	6	107	1·3
	—	—	—	29	2	4	15	6	12	—	—	—			
1886	—	—	—	1	4	4	28	6	8	12	6	10	3	22	0·3
1887	28	7	19	4	4	14	—	—	—	14	4	12	5	70	0·8
	—	—	—	18	6	10	—	—	—	18	6	15			
1888	—	—	—	—	—	—	28	3	28	2	8	11	3	45	0·5
	—	—	—	—	—	—	—	—		3	1	6			
1889	16	2	2	1	6	11	14	6	12	—	—	—	4	53	0·6
	—	—	—	3	10	28	—	—	—	—	—	—			
	5	2	25	29	3	7	3	6	27	—	—	—			
1890	13	4	4	30	7	28	7	5	11	—	—	—	8	117	1·4
	24	4	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	27	5	9		—	—	—	—	—	—	—	—			
	24	3	12	8	9	33	1	5	16	—	—				
	—	—	—	9	5	16	4	4	8	—	—				
1891	—	—	—	10	3	12	10	6	22	—	—	—	10	168	2·0
	—	—	—	20	8	26	30	8	9	—	—	—			
	—	—	—	23	6	14	—	—		—	—	—			
1892	—	—	—	15	3	24	14	1	1	—	—	—	2	25	0·3
	—	—	—	26	3	6	9	7	16	—	—	—			
1893	—	—	—	—	—	—	13	7	15	—	—	—	5	56	0·7
	—	—	—	—	—	—	23	4	11	—	—	—			
	—	—	—		—	—	30	5	8	—	—	—			
	—	—	—	12	6	8	4	4	5	—	—	—			
1894	—	—	—	18	6	11	13	2	9	—	—	—	6	65	0·8
	—	—	—	20	8	20	15	3	12	—	—	—			
	—	—	—	19	7	16	2	4	6	5	11	47			
1895	—	—	—	—	—	—	23	3	10	—	—	—	5	84	1·0
	—	—	—	—	—		30	3	5	—	—	—			
	28	3	6	8	7	9	—	—		—	—	—			
1896	—	—	—	14	6	8	—	—	—	—	—	—	4	30	0·4
	—	—	—	24	5	7	—	—	—	—	—	—			
1897	26	5	10	18	5	17	22	3	10	—	—	—	4	54	0·6
	—	—	—	—	—	—	29	4	17	—	—	—			
	—	—	—	27	2	15		—	—	13	6	12			
1898	—	—	—	29	12	99	—	—	—	—	—	—	5	163	1·9
	—	—	—	30	8	37	—	—	—	—	—	—			
			93			628			469			113	85	1303	15·4
1881—1898	gradobić 93		9	gradobić 628		37	gradobić 469		32	gradobić 113		7			
	9 = 10			37 = 17			32 = 15			7 = 16				1303 / 85 = 15	

Taki sam stosunek w okresie 1867—1884 wynosił w całym kraju i w miesiącach maj-sierpień 53·5%[1]).

Z powyższych liczb wynika, że na grady lokalne przypada z ogólnej liczby przypadków gradu mniej w grupach III—V, a więcej w grupach I, II i VI, a następnie mniej w czerwcu i lipcu, niż w maju lub sierpniu.

Rozkład wielkich gradobić według lat nie jest równomierny i maximum wykazują tutaj lata 1890., 1891. i 1898., na które przypada razem 2.492 przypadków gradu w 22 gradobiciach, czyli średnio 113 przypadków gradu na jedno wielkie gradobicie; minimum było w latach 1886., 1892. i 1896., które razem wykazują 525 przypadków gradu w 9 gradobiciach, czyli średnio 58 przypadków gradu na jedno wielkie gradobicie (tabl. VIII).

Rozkład wielkich gradobić według grup powiatów sądowych również nie jest jednostajny. Jeśli oddzielimy w każdej grupie te lata, w których procentowy stosunek liczby przypadków gradu wielkich gradobić do takiejże liczby całego kraju jest większym, niż procentowy stosunek powierzchni grupy do powierzchni całego kraju, to otrzymamy te właśnie lata, w których jakakolwiek grupa była dotkniętą przez wielkie gradobicia silniej, bo ponad jej udział terytoryalny. Do takich lat należą:

w grupie I wszystkie lata prócz 1888. i 1892.,
w grupach II—IV wszystkie lata bez wyjątku,
w grupie V tylko 8 lat: 1883., 1886., 1888., 1889., 1891., 1892., 1893. i 1898.,
a grupa VI nie wykazuje ani jednego takiego roku.

To też najwięcej nawiedzane przez wielkie gradobicia bywają grupy I—IV, które razem wykazują 4.208 przypadków gradu, tu należących, co stanowi 62·3% podobnej liczby (6.759) całego kraju; ten ostatni stosunek 62·3 występuje jeszcze jaskrawiej, jeśli uwzględnić, że grupy I—IV zajmują tylko 24·6% powierzchni całego kraju.

Przeważna część wielkich gradobić i gmin, przez nie dotkniętych, przypada na czerwiec i lipiec, a niewiele na maj i sierpień. W czerwcu i lipcu wypada razem z całego okresu 1881—1898 na oddzielne grupy 81·0%—83·8% ogólnej liczby gradobić

[1]) Dr. Wierzbicki j. w.

i 83·4%– 89·7% ogólnej liczby gmin, przez wielkie gradobicia nawiedzonych; w całym kraju znajdujemy w tych samych miesiącach 81·4% liczby gradobić i 85·3% liczby gmin. W ten sposób czerwiec i lipiec miewały gradobicia nie tylko najliczniejsze, ale i najsilniejsze.

Pomiędzy czerwcem i lipcem zachodzi nieznaczna różnica na korzyść czerwca, który na ogół jest cokolwiek obfitszy w wielkie gradobicia; potwierdza to następujące zestawienie, odnoszące się również do całego okresu 1881—1898:

	Czerwiec		Lipiec	
	Liczba		Liczba	
	gradobić	gmin	gradobić	gmin
Gr. I	31	550	28	435
Gr. II	33	362	29	390
Gr. III	33	337	30	465
Gr. IV	37	628	32	469
Gr. V	36	724	32	638
Gr. VI	36	418	32	348
Cały kraj	37	3019	33	2745

Pomiędzy wszystkiemi gradobiciami wyróżnia się, jako najsilniejsze, tc, z d. 29 czerwca 1898 r., gdyż nawiedziło ono ogółem w całym kraju 315 gmin, rozłożonych w 53 powiatach sądowych. Z tego przypada większa część, bo 208 gmin i 31 powiatów sądowych znów na wschodnią część kraju (licząc jak powyżej, od linii Sokal-Lwów-Stryj), a na zachodnią część 107 gmin i 22 powiaty sądowe. Wogóle w czerwcu r. 1898 były nieliczne, ale silne gradobicia, bo tylko 3 (w dniach 27, 29 i 30), które nawiedziły razem w całym kraju 575 gmin, z czego na wschodnią część kraju przypada 346 gmin, czyli 60·2%, a na zachodnią 229 gmin, czyli 39·8%. Gradobicie z d. 27 czerwca 1898 (106 gmin w 16 powiatach sądowych) wypadło całkowicie w zachodniej części kraju, a gradobicie z d. 30 czerwca 1898 (154 gminy w 36 powiatach sądowych) z wyjątkiem 16 gmin całkowicie we wschodniej części.

Za to lipiec w tym samym roku nie wykazuje ani jednego wielkiego gradobicia (por. str. 419).

Najwięcej zdarzało się wielkich i silnych gradobić w ostatnich dniach czerwca i pierwszych dniach lipca. W okresie 10-dniowym 25 czerwca do 4 lipca zdarzyło się ogółem w latach 1881—1898 i w całym kraju 19 gradobić, które nawiedziły 1·912 gmin, co stanowi 28·3% ogólnej liczby gmin przez wielkie gradobicia dotkniętych.

Podobnie, jak obliczano wielkości α co do wszystkich wypadków gradu wogóle, tak też co do wielkich gradobić podane są w następującem zestawieniu analogiczne wielkości α_1 które oznaczają:

$$\alpha_1 = \frac{p_1}{P_1} : \frac{s}{S},$$

gdzie

p_1 oznacza liczbę przypadków gradu z wielkich gradobić z okresu 1881—1898 w jednej grupie,
P_1 oznacza to samo w całym kraju,
s „ powierzchnię jednej grupy,
S „ powierzchnię całego kraju.

Wartości α_1 przedstawiają zatem — analogiczne do α — ile razy jakakolwiek grupa miała gmin, dotkniętych przez wielkie gradobicia, za wiele lub za mało w stosunku do swego udziału terytoryalnego (por. str. 417).

	α_1						
	Grupa						Cały kraj
	I	II	III	IV	V	VI	
Maj	2·8	2·1	1·7	1·9	1·4	0·8	1·0
Czerwiec	4·2	2·9	2·0	1·9	1·0	0·3	1·0
Lipiec	3·7	3·5	3·1	1·6	1·0	0·2	1·0
Sierpień	3·5	2·9	2·9	2·0	1·0	0·3	1·0
Maj-Sierpień	3·9	3·1	2·5	1·8	1·0	0.3	1·0

Stąd wynika, iż grupa V najwięcej jest zbliżona do przeciętnych warunków całego kraju; grupy I—IV podlegają wielkim gradobiciom w stopniu większym, a grupa VI w stopniu mniejszym, niż cały kraj przeciętnie.

Z rozpatrywań powyższych wynika, że w Galicyi ilości gradów wzrastają w kierunku wschodnim, albowiem w tym kierunku szeregują się omówione tutaj grupy powiatów. Przy tem zastrzedz się należy co do okolic górskich, które weszły w skład grupy VI, jedynie tylko z powodu braku danych w materyale, jaki był co do nich do rozporządzenia.

Zestawienie.

TABLICA I

obejmuje wogóle wszystkie przypadki gradu z całego kraju.

TABLICE II—VII

obejmują te same przypadki gradu według grup powiatów sądowych

TABLICA VIII

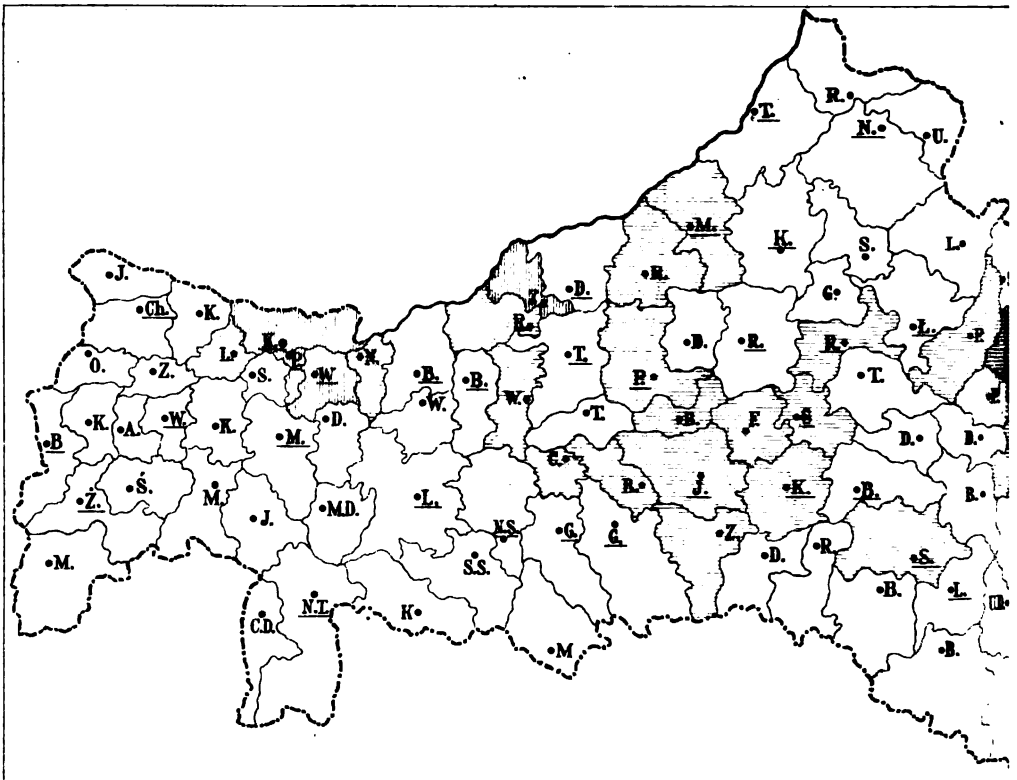
obejmuje te tylko przypadki gradu z całego kraju, które należą do gradobić, jakie nawiedziły współcześnie więcej, niż 30 gmin.

TABLICE IX—XIV

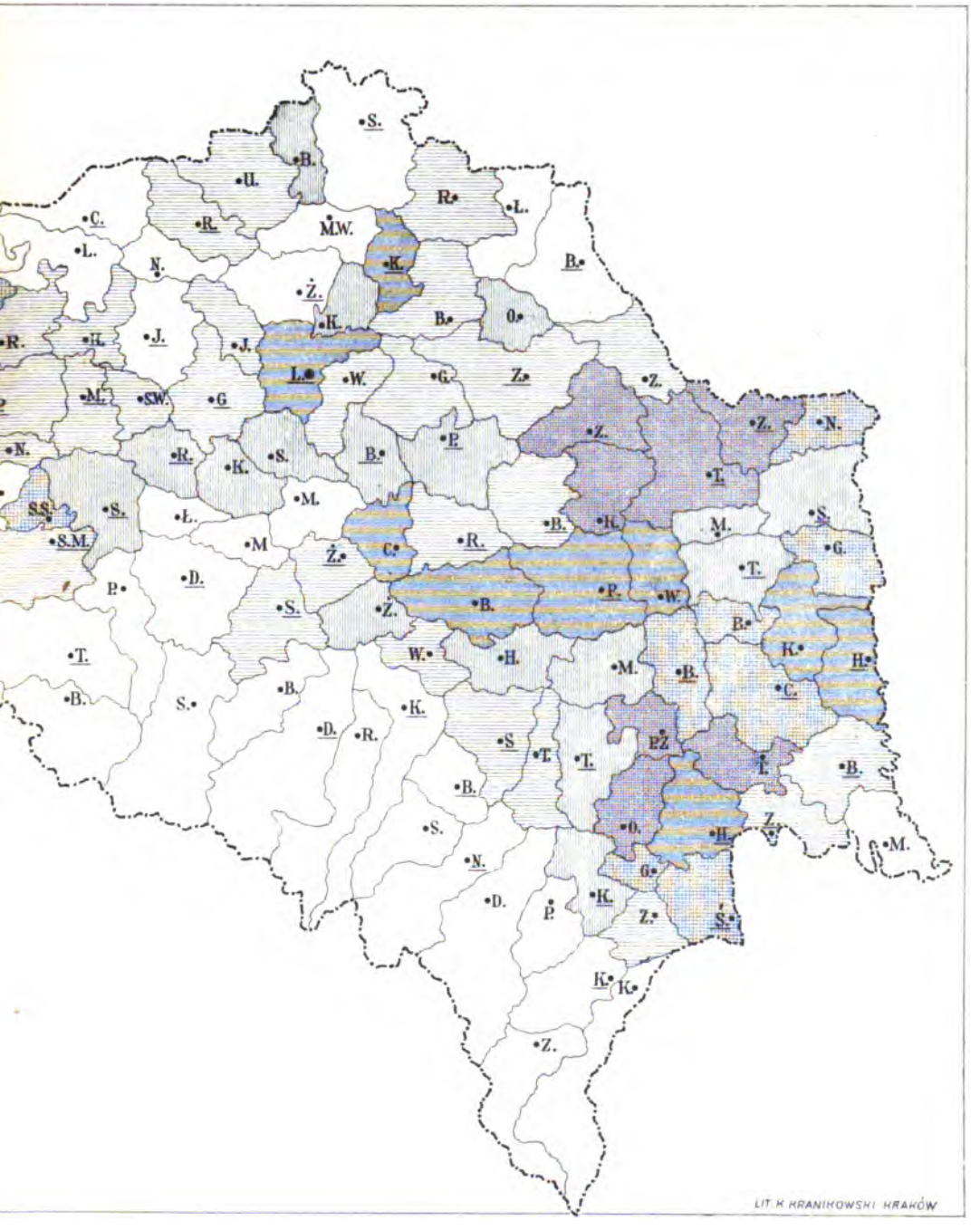
obejmują te same przypadki gradu według grup powiatów sądowych.

Tablica XIII. Grupa V.

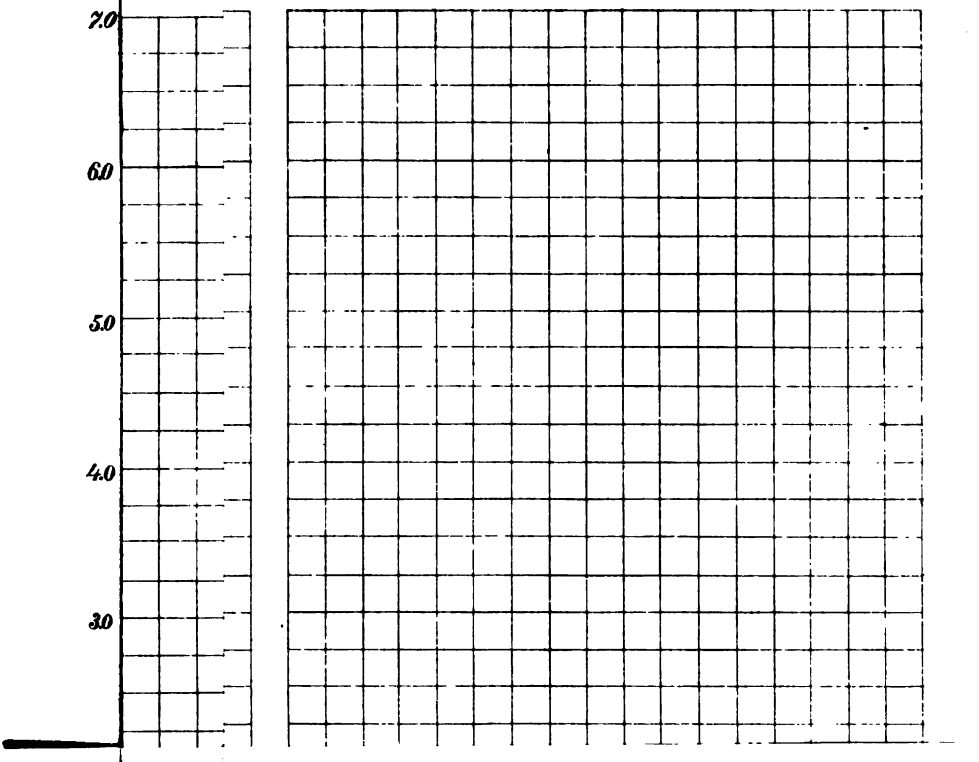
	Maj			Czerwiec			Lipiec			Sierpień			Ogółem		
	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	dnia	pow. sąd.	gmin	gradobić	gmin abs.	gmin na 100 km.²
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1881	—	—	—	6	3	4	3	13	39	—	—	—	3	49	0·3
	—	—	—	—	—	—	21	2	6	—	—	—			
1882	—	—	—	9	8	29	29	7	34	—	—	—	2	63	0·3
1883	—	—	—	13	14	34	15	5	19	—	—	—	3	75	0·4
	—	—	—	29	13	22	—	—		—	—	—			
	—	—	—	10	8	10	7	7	22	—	—	—			
1884	—	—	—	12	2	2	18	8	17	—	—	—	6	101	0·6
	—	—	—	15	9	28	—	—	—	—	—	—			
	—	—	—	30	7	22	—	—		—	—	—			
	—	—	—	25	12	20	3	5	9	—	—	—			
1885	—	—	—	28	2	3	6	5	10	—		—	6	69	0·4
	—	—	—	29	11	16	15	4	11	—	—	—			
1886	—	—	—	1	10	62	28	7	8	12	5	10	3	80	0·4
1887	28	5	7	4	3	3	—	—	—	14	1	2	5	34	0·2
	—	—	—	18	7	13	—	—	—	18	7	9			
1888	—	—	—	—	—	—	18	5	23	2	10	58	4	111	0·6
	—	—	—	—	—	—	28	7	27	3	3	3			
1889	16	5	40	1	6	7	14	7	11	—	—	—	4	72	0·4
	—	—	—	3	8	14	—	—	—	—	—	—			
	5	1	3	29	3	14	3	8	33	—	—	—			
1890	13	14	25	30	12	22	7	4	8	—	—	—	8	136	0·7
	24	3	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	27	9	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	24	6	32	8	6	13	1	12	50	—	—	—			
	—	—	—	9	10	31	4	7	20	—	—	—			
1891	—	—	—	10	6	35	10	9	59	—	—	—	10	338	1·8
	—	—	—	20	14	38	30	18	51	—	—	—			
	—	—	—	23	5	9	—	—	—	—	—	—			
1892	—	—	—	15	7	22	14	6	40	—	—	—	2	62	0·3
	—	—	—	26	10	20	9	8	19	—	—	—			
1893	—	—	—	—	—	—	13	6	21	—	—	—	5	83	0·5
	—	—	—	—	—	—	23	4	11	—	—	—			
	—	—	—	—	—	—	30	5	12	—	—	—			
	—	—	—	12	3	5	4	5	6	—	—	—			
1894	—	—	—	18	4	13	13	2	6	—	—	—	6	64	0·3
	—	—	—	20	4	7	15	8	27	—	—	—			
	—	—	—	19	8	17	2	4	6	5	11	28			
1895	—	—	—	—	—	—	23	3	5	—	—	—	5	65	0·3
	—	—	—	—	—	—	30	3	9	—	—	—			
	28	3	4	8	5	6	—	—	—	—	—	—			
1896	—	—	—	14	5	10	—	—	—	—	—	—	4	25	0·1
	—	—	—	24	4	5	—	—	—	—	—	—			
1897	26	8	9	18	4	10	22	4	9	—	—	—	4	38	0·2
	—	—	—	—	—	—	29	5	10	—	—	—			
	—	—	—	27	7	48	—	—	—	13	7	10			
1898	—	—	—	29	19	74	—	—	—	—	—	—	4	168	0·9
	—	—	—	30	11	36	—	—	—	—	—	—			
			151			724			638			120	84	1633	8·9
1881—1898	gradobić 151 / 9 = 17		9	gradobić 724 / 36 = 20		36	gradobić 638 / 32 = 20		32	gradobić 120 / 7 = 17		7	1633 / 84 = 19		


oznacza powiaty sąd. grupy I (A) 50.0)
„ „ „ „ „ II (50.0) A) 40.0)
„ „ „ „ „ III (40.0) A) 30.0)
„ „ „ „ „ IV (30.0) A) 20.0)
„ „ „ „ „ V (20.0) A) 10.0)
„ „ „ „ „ VI (10.0) A)

K. SZULC


S.
B.
U.
R.
L.
C.
R.
M.W.
L.
N.
K.
B.
Ż.
K.
B.
O.
R.
H.
J.
J.
L.
W.
G.
Z.
Z.
M.
SW.
G
Z.
Z.
N.
N.
R.
K.
S.
B.
P.
T.
S.S.
S.
Ł.
M.
B.
K.
M.
S.
S.M.
M
Ż.
C.
R.
T.
G.
P.
D.
P.
W.
S.
Ż.
B.
B.
T.
W.
H.
M.
B.
K.
H.
B.
S.
B.
K.
C.
D.
R.
S
T.
T.
PŻ
T.
B.
B.
S.
O.
H.
Z.
M.
N.
G.
D.
P.
K.
Z.
S.
K.
K.
Z.
LIT. K. KRANIKOWSKI KRAKÓW

Cała Galicya



O pochodnych bifenylu.

Przez

Stefana Niementowskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału mat.-przyr. z d. 14. października 1901. r.

Rozprawa F. Ullmanna i J. Bieleckiego „O syntezach w szeregu bifenylu“ ogłoszona w ostatnim, wydanym przed wakacyami, zeszycie Sprawozdań niemieckiego towarzystwa chemicznego [1]), a jeszcze więcej artykułem Gazety chemicznej z dnia 4. września b. r. do publicznej wiadomości podany, na imię Fr. Ullmann'a w Genewie wystawiony patent francuski Nr. 307.467 z 25. stycznia 1901. r. [2]), zmuszają mię do przedstawienia Akademii wyników badań, których początek wywołany usiłowaniem opracowania odpowiedniej metody otrzymywania o-chloro-nitrobenzolu z o-nitraniliny sięga jeszcze roku 1896. i opiera się na spostrzeżeniach poczynionych wspólnie z moim ówczesnym asystentem Dr. Cezarym Wichrowskim. Do pracy „O granicach tworzenia się związków diazoaminowych i o pewnych barwikach azowych“ potrzebne nam były wówczas większe ilości o-chloroaniliny; otrzymywaliśmy ją przez redukcyę o-chloronitrobenzolu, wytwarzanego podług ogólnego sposobu T. Sandmeyera z o-nitraniliny. W wytworach tej ostatniej reakcyi zauważyliśmy obok w różnych rozczynnikach bardzo łatwo rozpuszczalnego, już w 32° topniejącego o-chloronitrobenzolu inny jeszcze

[1]) F. Ullmann und Jean Bielecki: Ber. d. d. chem. Ges. 34. 2174.

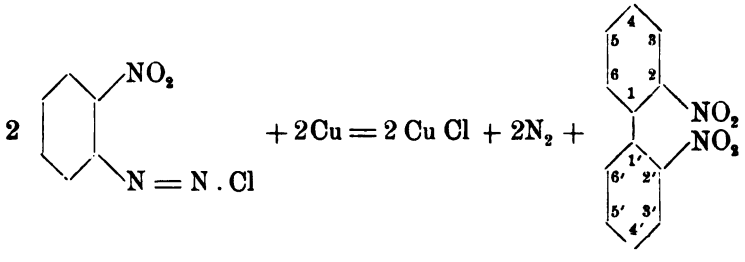
[2]) Chemiker Zeitung 25. [1901.] 751.

związek, który wskutek znacznie mniejszej rozpuszczalności w organicznych rozczynnikach dał się łatwo oddzielić od poprzedniego. Związek ten po kilkakrotnem przekrystalizowaniu z ligroiny topniał w 128°, chloru nie zawierał, a spalony dał liczby, które prowadziły do wzoru $C_{12} H_8 N_2 O_4$:

0·2920 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·6242 g. CO_2 i 0·0878 g. wody.

	Oblicza się: na $C_{12} H_8 N_2 O_4$		Znaleziono;
C_{12}	244	59·02%	58·30%
H_8	8	3·28 „	3·34 „
N_2	28	11·47 „	—
O_4	64	26·23 „	—
	244	100·00%	

Skład $C_{12} H_8 N_2 O_4$ ma bifenyl podstawiony przez dwie grupy nitrowe. Wytworzenie się związku tego rodzaju w niniejszym przypadku było możliwe, szczególniej jeżeli się uwzględni, że jak Gattermann i R. Ehrhardt wykazali [1]) z diazobenzolu działaniem pyłu miedziowego i alkoholu powstaje bifenyl. Z diazowanej o-nitraniliny powinien był powstać podług schematu:



2,2′-dinitrobifenyl. Związek tej budowy otrzymał dawniej Täuber [2]) przez działanie azotynu etylowego na chlorowodorową sól m-dwunitrobenzydyny i ogrzanie reagującej masy do ciepłoty wrzenia cieczy; podał dlań jednak nieco niższy punkt topienia się, miano-

[1]) Ludwig Gattermann: Ber. d. d. chem. Ges. 23. 1226.
[2]) Ernst Täuber: Tamże 24, 197; 25, 132.

wicie 124°. Chcąc usunąć z tego względu nasuwające się wątpliwości co do natury otrzymanego przez nas związku, poleciłem p. Janowi Novákowi, by w zastępstwie Dra C. Wichrowskiego, który tymczasem laboratoryum moje opuścił, zredukował cyną i kwasem solnym domniemany dinitrobifenyl. Należało się spodziewać, że powstanie wówczas również już przez Täubera w pierwszej, powyżej cytowanej, publikacyi opisany izomer benzydyny: 2,2'-diaminobifenyl. W zwykłych warunkach przeprowadzone doświadczenie ziściło oczekiwania: powstała zasada krystalizująca się doskonale z ligroiny w bezbarwnych, wydłużonych płytkach o punkcie topliwości zgodnym z obserwowanym przez Täubera, 81° C. Jej analiza stwierdziła wzór diaminobifenylu.

I | . 0·12 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 16·2 cm.³ azotu pod ciśnieniem 730 mm. w temperaturze 13° C., co odpowiada 0·01405 g. azotu.

II | . 0·234 g. istoty dały 30·8 cm.³ azotu pod ciśnieniem 745 mm. w temperaturze 14° C., co odpowiada 0·03545 g. azotu.

	Oblicza się:			Znaleziono:	
	na	$C_{12}H_{12}N_2$		I.	II.
Azotu	N_2	28	15·22%	15·28%	15·14%

Wobec tych rezultatów, uzyskanych jeszcze w r. 1898., nie ulegało już najmniejszej wątpliwości, że związek otrzymany z diazowanej o-nitraniliny był rzeczywiście 2.2' dinitrobifenylem.

Ten stan rzeczy przedstawiłem tu dokładniej w następstwie chronologicznem, ażeby okazać, że spostrzeżenia te i na nich oparte, na dalszych kartach tej rozprawy opisane bliższe badania przebiegu kondensacyi bifenylowej jak i pewnych pochodnych bifenylu i 4,4'-dimetylbifenylu były zupełnie niezależne, a co do daty współczesne lub może nawet wcześniejsze od spostrzeżeń F. Ullmann'a. Spostrzeżeń tych na razie nie ogłaszałem, gdyż pierwotnym moim zamiarem było podać je łącznie z doświadczeniami nad granicami tworzenia się związków diazoaminowych; tymczasem publikowanie tej ostatej pracy przewlokło się z niezależnych ode mnie względów.

Po streszczeniu genezy niniejszej pracy, przystępuję już wprost do podania dotąd zebranego materyału doświadczalnego.

Otrzymywanie 2,2'-dinitrobifenylu z o-nitraniliny i przebieg tej kondensacyi.

Wydajność dinitrobifenylu w pierwotnych moich i C. Wichrowskiego doświadczeniach była bardzo zmienna; gdy raz otrzymano np. z 55·2 g. o-nitraniliny 16·2 g. o-chloronitrobenzolu i 17 g. dinitrobifenylu, to innym razem z 26 g. nitraniliny powstało na 14 g. chloronitrobenzolu tylko 2 g. czystego dinitrobifenylu. Należało zatem przedewszystkiem znaleźć najkorzystniejsze warunki reakcyi wytwarzania dinitrobifenylu. Po bardzo licznych próbach przekonałem się, że jedynie pewne i pomyślne rezultaty uzyskane być mogą w razie użycia do rozkładu związku diazowego świeżo z roczynów soli miedziowych (np. siarczanu) pyłem cynkowym strąconej miedzi. Ważnem udogodnieniem jest przytem, że miedzi nie trzeba bynajmniej oczyszczać od małych ilości pyłu cynkowego, które wśród masy wytrąconych kłaczków miedzi mogą się znajdować. że więc odpada zupełnie podane przez Gattermanna i Hausknechta [1]) traktowanie miedzi rozcieńczonym kwasem solnym. Dzięki znacznej trwałości chlorku o-nitrodiazobenzolu przerobienie nawet większych mas o-nitraniliny na pochodny bifenylu nie nastręcza żadnych trudności, także otrzymanie nawet kilkuset gramów tej nie dawno tak trudno dostępnej materyi, może być obecnie rezultatem pracy jednego dnia w laboratoryum chemicznem. Zawieszam np. 276 g.[2]) dokładnie sproszkowanej, przez gęste sitko przesianej o-nitraniliny w kolbie czterolitrowej w 2 litrach wody i 700 cm.^{3} surowego kwasu solnego; w masę tę, w trakcie energicznego mieszania wprowadzam nasycony wodny rozczyn 143 g. kupnego azotynu sodowego. Jeżeliby przytem, co pod koniec diazowania zajść może, ciecz silniej się rozgrzała, tak że zachodziłaby obawa rozkładu soli diazowej, to zapobiegam temu przez wrzucenie do kolby kilku kawałków lodu. Cztery takie partye diazowego rozczynu przygotować można równocześnie. Na tę ilość w 4-ch partyach przerobionej nitraniliny biorę od 1.000 do 1.200 g. miedzi, wydzielonej pyłem cynkowym z 4 do 5 kg. krystalicznego siarczanu miedziowego, na płótnie zebranej i wodą przemytej. Miedź tę, z pewną

[1]) Ludwig Gattermann: Ber. d. d. chem. Ges. 23. 1219.

[2]) Podwójna gram-cząsteczka.

ilością wody, jako gęstą pastę rozprzestrzeniam na dnie obszernego garnka (o pojemności 15 do 20 litrów) i wlewam na nią przez wielki fałdzisty sączek strumień rozczynu diazowego. Nieznaczne ilości niezdiazowanej o-nitraniliny pozostają na filtrze, zaś filtrat reaguje natychmiast z metaliczną miedzią, utracając azot i wywołując znaczne podniesienie się temperatury cieczy. W tem stadyum działania należy energicznie zawartość garnka mieszać, najlepiej mieszadłem poruszanem motorem, a zbyt silnemu rozgrzaniu się cieczy zapobiedz można, dorzucając od czasu do czasu do garnka kawałki lodu. Przy przerabianiu mniejszych np. 100 do 200 gramowych partyi o-nitraniliny chłodzenia lodem zaniechać można, bez obawy znaczniejszego obniżenia się wydajności dinitrobifenylu. Skoro wszystek rozczyn diazowy już wszedł w reakcyę, osad zbiera się na płótnie, przemywa alkoholem, głównie w celu usunięcia wody i ekstrahuje w okrągłej kolbie wrzącym benzolem. Ponieważ dinitrobifenyl jest w benzolu łatwo rozpuszczalny, więc już w 5 lub 6 g. wyciągu niema śladów tej istoty. W kąpieli wodnej poddestylowane ekstrakty benzolowe, dają krystalizacye grubych, zbitych kryształów dinitrozwiązku, które po odsaniu na pompce i po przemyciu wyskokiem są istotą dostatecznie czystą do wszelkich dalszych przeróbek. W takiem postępowaniu wydajność związku waha się około 60% wagi wziętej do reakcyi o-nitraniliny, reszta tej materyi przetworzyła się w tym procesie na o-chloronitrobenzol, który nagromadza się w ostatnich benzolowych ługach pokształtnych dinitrobifenylu. Jeżeli zależy nam na wydobyciu tego ubocznego produktu w stanie bardzo czystym, to pozostałości ługów pokształtnych przepędza się w strumieniu przegrzanej pary wodnej; operacya dość długa ze względu na trudną lotność związku: bez porównania prędzej i z mniejszym nakładem pracy, ale też w mniej czystym stanie, wydzielić go można przez suchą destylacyę.

To postępowanie w wydzielaniu dinitrobifenylu wydaje mi się najlepszem w razie przerabiania większych mas materyałów. Sposób opisany w patencie Ullmanna, zasadzający się na tem, że najpierw odpędza się z wytworów działania o-chloronitrobenzol w strumieniu pary wodnej, poczem pozostałość krystalizuje się z wyskoku, nie ma racyi bytu, raz dla trudnej lotności o-chloronitrobenzolu, powtóre z powodu dość małej rozpuszczalności dinitrobifenylu w alkoholu, a wreszcie ze względu na to, że obecność chloronitro-

benzolu w masie poddanej krystalizacyi jest z powodu bardzo łatwej rozpuszczalności tej ostatniej istoty i wobec jej już w temperaturze 30° oleistej konsystencyi, nieszkodliwą, albowiem krystalizacyi dinitrobifenylu chlorobenzol nie przeszkadza ani jej nie opóźnia, a bardzo łatwo przez przemycie jakimbądź organicznym rozczynnikiem od kryształów oddzielonym być może.

W uzupełnieniu powyższych danych wypada mi jeszcze zaznaczyć, że w rozmaitych innych warunkach przedsiębrane usiłowania przemiany diazowanej o-nitraniliny na dinitrobifenyl związku tego albo wcale nie dawały lub tylko w wydatku znacznie mniejszym niż powyżej podano; a to: w razie użycia przeważnej masy pyłu cynkowego obok nieznacznej tylko ilości miedzi. w przypadku zastosowania chlorku miedziowego w miejscu metalicznej miedzi, lub wtedy gdy zamiast chlorowodorowej soli diazowej użyłem rozczyn siarkanu o-nitrodiazobenzolu, zarówno jak zastępując rozczynnik wodę, alkoholem.

Parę doświadczeń poświęciłem także wyjaśnieniu zagadnienia czy dinitrobifenyl powstaje wprost z chlorku o-nitrodiazobenzolu? czy też tworzy on się z powstającego w pierwszym rzędzie o-chloronitrobenzolu, któryby wówczas był pośrednim produktem reakcyi.

Mieszaninę 16·6 g. chlorku miedziowego ($CuCl_2 + 2aq$).
6·3 g. miedzi. w postaci cienkiego drutu,
15·7 g. chem. czystego o-chloronitrobenzolu
30 cm.³ alkoholu
i 24 cm.³ zgęszcz. kwasu solnego (c. g. 1·22)

gotowałem pod chłodnikiem godzin 10 bez wywołania jakiejkolwiek zmiany materyi o-chloronitrobenzolu. Pragnąc się jeszcze o tem upewnić, zredukowałem ten o-chloronitrobenzol, gotując przez $^3/_4$ godziny powyższych 15 g. istoty z 20 g. cyny, 60 cm.³ zgęszcz. kwasu solnego i 100 cm.³ wyskoku; jakkolwiek przytem w cieczy pojawiło się nieco metalicznej miedzi, powstałej ze zredukowania się zanieczyszczeń o-chloronitrobenzolu chlorkiem miedziowym (pochodzącym z powyższego doświadczenia), a więc metalu, który szczególniej wobec współczesnego działania wodoru in status nascendi, mógł spowodować wytworzenie się połączenia bifenylowego między pierścieniami benzolowymi na miejscu atomów chloru, to jednak i mimo to z produktu redukcyi w zwykły sposób przez alkalizacyę i wykłócenie eterem wydobyta zasada wrzała od pierw-

szej do ostatniej kropli od 205 do 207°, była więc czystą o-chloroaniliną, wolną zupełnie od śladów 2,2′-diaminobifenylu.

Czysty o-chloronitrobenzol ze świeżo strąconym pyłem miedziowym w cieczy wyskokowej przez 30 godzin pod rurą chłodnikową gotowany, nie zmienił się.

Doświadczenia te wykazują stanowczo, że dinitrobifenyl powstaje z chlorku o-nitrodiazobenzolu przez bezpośrednie działanie świeżo strąconej miedzi.

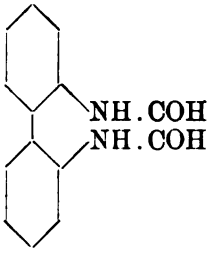
Redukcya 2,2′-dinitrobifenylu na 2,2′-diaminobifenyl.

Wobec pobieżnych podań E. Täubera, krótką wzmiankę poświęcam otrzymywaniu 2,2′-diaminobifenylu.

W okrągłej kolbie litrowej odważa się 50 g. sproszkowanego dinitrobifenylu, 75 g. granulowanej cyny i zadaje tę masę 350 cm.³ surowego kwasu solnego. Celem nawiązania reakcyi ogrzewa się kolbę na siatce azbestowej, poczem przez uważne chwilowe zanurzanie kolby w wodzie stara się tak uregulować ciepłotę reagującej masy, by zawartość kolby wskutek wydzielanego w reakcyi ciepła nie została wyrzucona, a tylko utrzymywała się w stanie silnego wrzenia. Pod koniec ogrzewa się jeszcze na siatce aż do zupełnego zniknięcia metalicznej cyny. Ostygłą masę soli cynowej rozkłada się nadmiarem wodnika sodowego, zasadę eterem wykłóca, chlorkiem wapniowym osusza, a pozostałość po oddestylowaniu eteru, jeżeli zależy na bardzo czystym produkcie, przekrystalizowuje się z wyskoku lub w razie przerabiania małych ilości z ligroiny. Wydatek odpowiada teoretycznie obliczonemu.

2,2′-diaminobifenyl posłużył mi do otrzymania szeregu pochodnych, które jak pochodne diformylowe i dibenzoesowe lub karbonylowe wytworzyłem w celu dokładniejszego scharakteryzowania samej zasady, a dwa pierwsze wraz z pochodnym diacetylowym także w nadziei, że powiedzie się przejść od nich do zasad bezwodnikowych, anhydrowych typu benzimidazoli, lub też do prób wytworzenia chinonu i hydrochinonu, dichinoliny i węglowodoru bifenylenu $C_{12}H_8$. Niektóre z tych doświadczeń dawniej ukończone na tem miejscu podaję, inne są jeszcze w toku.

2,2'-Diformylaminobifenyl.



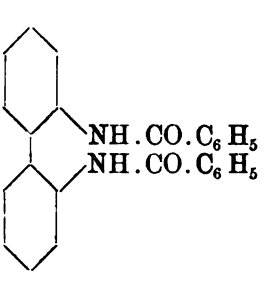
Przez kilkogodzinne gotowanie równych mas 2,2'-diaminobifenylu i kwasu mrówkowego otrzymane gęstwy tężeją pod wodą w masę krystaliczną, która po dwukrotnem przekrystalizowaniu się z wyskoku — tworzy grube kryształki topniejące w 137° C. Przy rozbiorze otrzymałem liczby odpowiadające diformylowemu pochodnemu.

0·2399 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 25 cm.^{3} azotu pod ciśnieniem 740 mm. słupa rtęci w temperaturze 21°, co odpowiada 0·0277 g. azotu.

	Oblicza się:		Znaleziono:
	na $C_{14}H_{12}N_2O_2$		
N_2	28	11·66%	11·54%

2,2'-Diformylaminobifenyl jest ciałem natury obojętnej; we wrzącej wodzie bardzo trudno rozpuszczalny, łatwo rozpuszczalny w alkoholu, acetonie lub w benzolu, trudno rozpuszczalny w eterze.

2,2'-Dibenzoylaminobifenyl.



W cylindrze skłuca się energicznie mieszaninę 3 g. zasady, zawieszonej w 25 cm.³ wody i zadanej 8 cm.³ stężonego ługu sodowego, z 3 g. chlorku benzoylowego. Zbyt silnemu rozgrzaniu się treści cylindra zapobiedz można przez chłodzenie z zewnątrz lub przez dodanie do wnętrza naczynia kilku kawałków lodu. Skoro zrazu w olej zmieniona masa stężeje, rozkrusza się ją i przemywa obficie wodą, a po osuszeniu z wyskoku krystalizuje się ją.

0·1408 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 9·6 cm.³ azotu pod ciśnieniem 740 mm. w ciepłocie 21° C., co odpowiada 0·010627 g. azotu.

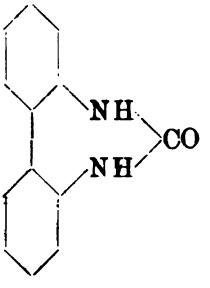
	Oblicza się:			Znaleziono:
	na $C_{26}H_{20}N_2O_2$			
Azotu	N_2	28	7·14%	7·54

Grube, dobrze wykształcone kryształy, mięknące w 176°, a topniejące w 184°.

Podobnie jak poprzedni jest i ten związek ciałem obojętnem, zaś rozpuszczalność w rozczynnikach organicznych wydaje się nieco mniejsza. W wodzie praktycznie nierozpuszczalny.

Doświadczenia nad zamianą tych obydwu kwasowych pochodnych diaminobifenylu na związki anhydrowe nie są jeszcze ukończone.

Karbonyl-2,2'-diaminobifenyl.



Równodrobinowe ilości diaminobifenylu i mocznika reagują w wyższych temperaturach z wydzieleniem amoniaku i dają nowy karbonylowy pochodny $C_{13}H_{10}N_2O$ podług równania:

$$C_{12}H_{12}N_2 + CH_4N_2O = 2\,NH_3 + C_{13}H_{10}N_2O$$

Ogrzewa się np. 6.2 g. diaminobifenylu z 2 g. mocznika w szerokiej probierce nad wolnym płomieniem, regulując temperaturę treści probierki termometrem, służącym równocześnie za mieszadło. Między 190° a 205° wydziela się amoniak najobficiej, a w miarę postępu reakcyi, z płynnej treści probierki wydzielają się masy igiełek nowego produktu. Skoro już wszystko zupełnie stężeje, przerywa się nagrzewanie i krystalizuje się pochodny karbonylowy z lodowego octu; wydzielają się wielkie, bezbarwne, jak woda przejrzyste lśniące kryształki, które w przeciwieństwie do opisanego w dalszym ciągu karbonyl-2,2′-diamino-4,4′-dimetylbifenylu, nie zawierają krystalizacyjnego kwasu octowego.

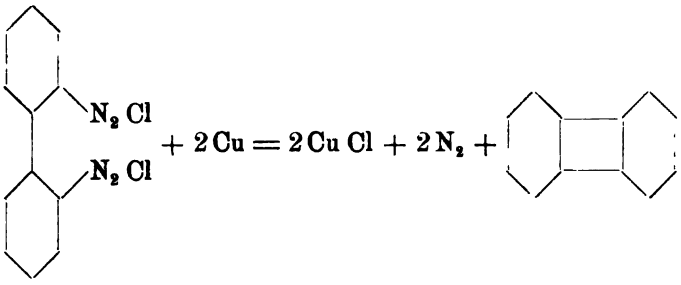
0·1607 g. istoty osuszonej w 120° dały 19·2 cm.³ azotu pod ciśnieniem 740 mm., w temperaturze 21° C.; to odpowiada 0·02173 g. azotu.

	Oblicza się:		Znaleziono:
	na $C_{13}H_{10}N_2O$		
N_2	28	13·33%	13·24%

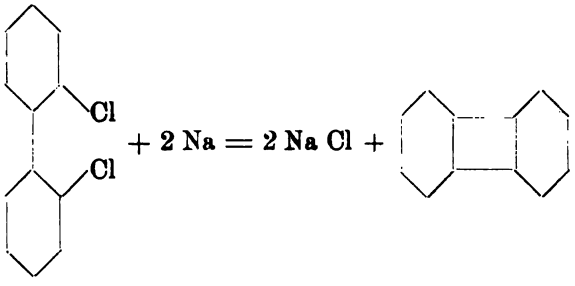
Nowy związek topnieje ostro w 310° C. Umieszczony w suszarce między szkiełkami zegarkowemi już około 130° zaczyna powoli sublimować. Jest on materyą natury obojętnej, w kwasach i zasadach, a także w wodzie nierozpuszczalną, w częściej używanych organicznych rozczynnikach również nierozpuszczalną lub tylko bardzo trudno rozpuszczalną; jedynie wrzący lodowy ocet rozpuszcza go nieco łatwiej.

Nowa synteza karbazolu.

Główne usiłowania moje w ostatnim czasie skierowane były do wytworzenia węglowodoru $C_{12}H_8 = (C_6H_4)_2$. Skoro świeżo strącona miedź okazała się tak dzielnym czynnikiem w spajaniu pierścieni benzolowych na miejscach pierwotnych grup diazowych, było prawdopodobnem, że z jej pomocą będzie można przejść od diazowego związku bifenylu do bifenylenu przez całkiem analogiczną reakcyę, wyrzucenia grup diazowych i spojenia ze sobą węgli pierścieni benzolowych podług schematu:



W najmniej pomyślnym przypadku przypuszczałem, że wytworem działania miedzi na silnie kwaśne rozczynu chlorku disdiazowego będzie 2,2′-dichlorbifenyl, który działaniem metali, np. sodu, (miedzi, srebra lub innych) da się zamienić na bifenylen:

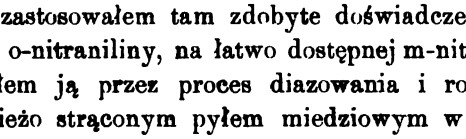


W jednem z licznych doświadczeń przedsięwziętych w celu rozwiązania powyższego zadania otrzymałem z działania chlorku diazowego diaminobifenylu na miedź metaliczną, swieżo strąconą z siarkanu miedziowego, karbazol. Jak dotąd, dzięki pracom E. Täubera [1]), znane były przemiany 2,2′-diaminobifenylu na karbazol przez działanie kwasów o temperaturze 200° i przejścia od chlorku disdiazowego bifenylu do karbazolu, przez działanie siarkowodnika potasowego, reakcya o niewątpliwie dość zawiłym przebiegu. Ograniczę się tutaj do podania warunków reakcyi, w której zauważyłem powstanie karbazolu, a wstrzymuję się na razie od teoretycznych rozważań przebiegu tego procesu aż do chwili, gdy na podstawie rozleglejszego materyału doświadczalnego sprawa cała będzie należycie oświetloną.

[1]) Ernst Täuber: Ber. d. d. chem. Gesch. **24.** 200 i **26.** 1703.

Dwudziesta część gramcząsteczki. t. j. 9·4 g. 2,2′-diaminobifenylu rozpuściłem w 100 cm.³ surowego kwasu solnego i rozcieńczyłem 50 cm.³ wody i około 200 g. w drobnych kawałkach w ciecz wprowadzonego lodu. Naczynie wstawiłem w mieszaninę soli i lodu tak, że temperatura cieczy opadła poniżej — 5°. Następnie zdiazowałem amin 100 cm.³ normalnego azotynu sodowego, bacząc by temperatura nie przekroczyła — 5° i wreszcie gotowy rozczyn diazowy wlałem na miedź świeżo strąconą pyłem cynkowym, z 50 g. krystalicznego siarkanu miedziowego. Pomimo energicznej reakcyi objawiającej się teraz silnem wywiązywaniem się azotu, ciepłota cieczy w tem stadyum działania nie przekroczyła — 2°. Wytwór działania poddałem destylacyi w strumieniu pary wodnej, do odbieralnika przechodził bardzo powoli, trudno lotny i na razie bliżej jeszcze nie zbadany związek, topniejący około 145°, zaś w rurce chłodnikowej osadziły się małe ilości karbazolu, który po przekrystalizowaniu z wyskoku scharakteryzowałem przez formę krystaliczną, punkt topliwości 238° i podawane dlań reakcye. Jakim wpływom związek ten w danych warunkach powstanie swe zawdzięcza wyjaśnią zapewne dalsze doświadczenia, które są jeszcze w toku.

2,2′-Dinitro-4,4′-dimetylbifenyl.



Zachęcony pomyślnymi wynikami przemiany o-nitraniliny na dinitrobifenyl, zastosowałem tam zdobyte doświadczenia na najbliższym homologu o-nitraniliny, na łatwo dostępnej m-nitro-p-toluidynie i przeprowadziłem ją przez proces diazowania i rozkład chlorku dziazowego świeżo strąconym pyłem miedziowym w nowy dinitrobitolyl. Zaznaczam przytem, że otrzymany przeze mnie związek jest wraz z kilku innemi istotami objętym wspomnianym na wstępie patentem Ullmanna.

Warunki otrzymywania 2,2′-dinitro-4,4′-dimetylbifenylu były takie same jak opisane poprzednio dinitrobifenylu, z tą jedyną różnicą, że gdy tam waga użytej w opisanem doświadczeniu nitra-

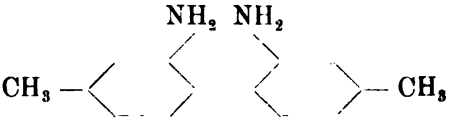
niliny, równa podwójnej gramdrobinie, była 276 g. — to tutaj musiała ona być odpowiednio wyższą, mianowicie wyniosła 300 g. Wydajność dinitrobifenylu przechodziła 66% ilości użytej do doświadczenia m-nitro-p-toluidyny. Do rozbioru oczyściłem związek przez kilkogodzinne gotowanie w rozczynie wyskokowym z węglem kostnym i wykrystalizowanie z rozczynnika.

0·145 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 13·5 cm.^{3} azotu pod ciśnieniem 734 mm. w ciepłocie 22° C., co odpowiada 0·01475 g. azotu.

	Oblicza się:			Znaleziono:
	na $C_{14}H_{12}N_2O_4$			
Azot	N_2	28	10·29%	10·17%.

2,2'-Dinitro-4,4'-dimetylbifenyl krystalizuje się z wyskoku w złoto żółtych igiełkach topniejących w 140°; przy powtórnem stapianiu w tej samej rurce kapilarnej obserwowano zwykle podniesienie się temperatury topliwości do 144° C. W wrzącej wodzie jest on bardzo trudno rozpuszczalny, praktycznie nierozpuszczalny w amoniaku, alkaliach, rozwodnionych mineralnych kwasach; rozpuszczalny lecz dość trudno w wyskoku, eterze, łatwiej w benzolu i lodowym occie. Charakterystyczną cechą nowej istoty jest wielka wrażliwość na działanie promieni słonecznych; nawet w rozprószonem dziennem oświetleniu przechodzi jej piękna, złoto-żółta barwa, w ciemno-brunatną, — w bezpośredniem intenzywnem oświetleniu zmiany takie zachodzą już w czasie jednej godziny. Ta właściwość dinitrodimetylbifenylu jest tem bardziej uderzająca, skoro jego prototyp, dinitrobifenyl w tych samych warunkach nie ulega żadnej dostrzegalnej zmianie.

2,2'-Diamino-4,4'-dimetylbifenyl.



Jeżeli się w tych samych warunkach, jak podałem na stronie 431 o diaminobifenylu, redukuje cyną i kwasem solnym dinitrodimetylbifenyl, to otrzymuje się nową, dotąd nieopisaną zasadę,

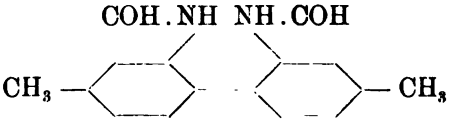
izomerną znanych tolidyn, składu $C_{14} H_{16} N_2$. Z wyskoku przekrystalizowana tworzy ona sztabki i koncentrycznie około jednego punktu grupujące się igły. Topnieje w 120°, poprzednio nieco mięknie.

0·1856 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 21·9 cm.³ azotu pod ciśnieniem 733 mm. w ciepłocie 22° C., co odpowiada 0·02387 g. azotu.

	Oblicza się:			Znaleziono:
	na $C_{14} H_{16} N_2$			
Azotu	N_2	28	13·21%	12·86%

Nowy związek jest w organicznych rozczynnikach przeważnie bardzo łatwo rozpuszczalny, względnie najtrudniej rozpuszcza się w ligroinie. W wodzie gorącej bardzo trudno się rozpuszcza. Ma charakter wybitnie zasadowy a sole jego jak chlorek, azotan lub siarkan są we wodzie nadzwyczaj rozpuszczalne.

2,2'-Diformylamino-4,4'-dimetylbifenyl.



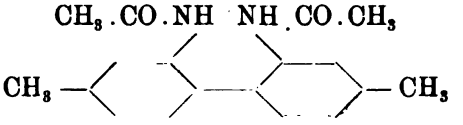
Istotę tę otrzymałem tak samo jak diformylaminobifenyl. Z wyskoku szczególniej z rozczynów przesyconych, krystalizuje się ona zrazu w większych, zbitych kryształach, które potem ustępują miejsca grubym igłom. Obie krystalizacye topnieją jednakowo w 187°, mięknąc nieco w 185°.

0·1642 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 14·4 cm.³ azotu, pod ciśnieniem 735 mm. w 17·5° C., co odpowiada 0·016128 g. N.

	Oblicza się:			Znaleziono:
	na $C_{16} H_{16} N_2 O_2$			
N_2		28	10·45%	9·82%

Nowy związek ma charakter obojętny; w wodzie i eterze jest nadzwyczaj trudno rozpuszczalny, łatwiej rozpuszcza się w gorącym benzolu, rozpuszczalny w wyskoku, acetonie i octanie etylowym.

2,2'-Diacetylamino-4,4'-dimetylbifenyl.



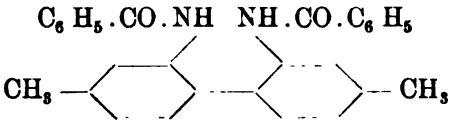
Przez kilkugodzinne gotowanie równych mas diaminodimetylbifenylu i bezwodnika octowego otrzymuje się olej, trudno pod wodą krzepnący. prawdopodobnie tetraacetylopochodny, który dopiero po zneutralizowaniu cieczy amoniakiem łatwiej przemienia się w masę krystaliczną. Z wyskoku otrzymuje się tu, podobnie jak przy powyższym pochodnym diformylowym, krystalizacyę podwójnych, większych zbitych kryształów i koncentrycznie zgrupowanych igieł, które je powoli z cieczy wypierają. Punkt topliwości eży w 189° C.

0·2041 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·5421 g. bezwodnika węglowego i 0·1214 g. wody.

	Oblicza się:		Znaleziono:
na	$C_{18}H_{20}N_2O_2$		
C_{18}	216	72·97%	72·43%
H_{20}	20	6·76 „	6·61 „
N_2	28	9·46 „	—
O_2	32	10·81 „	—
	296	100·00%	

Jest to istota natury obojętnej, w organicznych rozczynnikach na gorąco łatwo rozpuszczalna, w wrzącej wodzie nadzwyczaj trudno rozpuszczalna.

2,2'-Dibenzoylamino-4,4'-dimetylbifenyl.



Pochodny ten otrzymałem podług postępowania Baumanna i Schottena, zupełnie podobnie jak podałem powyżej o 2,2'-diben-

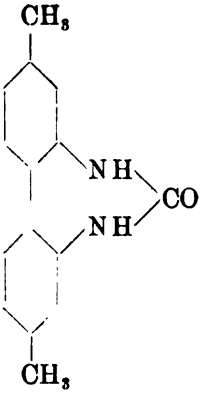
zoylaminobifenylu. Z wyskoku krystalizuje się w igłach topniejących w 170°.

0·2179 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 14 cm.³ azotu pod ciśnieniem 735 mm. w 16° C., co odpowiada 0·015778 g. azotu.

Oblicza się:			Znaleziono:
na	$C_{28}H_{24}N_2O_2$		
N_2	28	6·66%	7·24%

Stosunki rozpuszczalności podobne, jak podane o diacetylozwiązku.

Karbonyl-2,2'-diamino-4,4'-dimetylbifenyl.



Działanie mocznika na 2,2'-diamino-4,4'-dimetylbifenyl zachodzi używając równodrobinowych ilości składników, a więc np. 2 g. mocznika i 7 g. zasady, tak samo i w tych samych warunkach temperatury, jak poprzednio podałem o karbonylu diaminobifenylu Jednakże niniejszy związek różni się od poprzedniego formą krystaliczną, mianowicie tworzy on z lodowego octu długie. wełniste, śnieżnobiałe igły, topniejące ostro w 339°, zawierające krystalizacyjny kwas octowy, który już powoli w zwykłej temperaturze na powietrzu utracają, przez co nawet dokładnych liczb analitycznych nie można było otrzymać tak, że na razie stanowczo nie mogę twierdzić, że ta istota rzeczywiście, jakby to z liczb poniższych wypadało, zawiera pół drobiny krystalizacyjnego kwasu octowego.

I. 0·1434 g. istoty osuszonej na bibule od nadmiaru roz-

czynnika dały 13·2 cm.³ azotu pod ciśnieniem 740 mm., w ciepłocie 21·5° C., co odpowiada 0·014586 g. azotu.

II. 0·173 tejże istoty utraciły w suszarce w 120° 0·021 g. kwasu octowego.

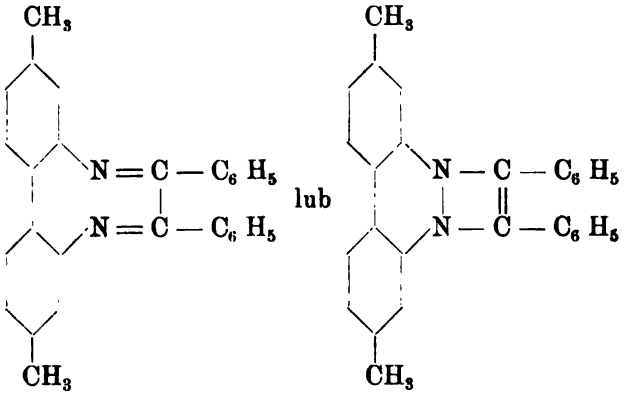
III. 0·1475 g. w 120° osuszonej istoty dały 15·8 cm.³ azotu pod ciśnieniem 740 mm. w ciepłocie 23° C., co odpowiada 0·017316 g. azotu.

	Oblicza się: na $C_{15}H_{14}N_2O + {}^1/_2 C_2H_4O_2$	Znaleziono: I.	II.
Azotu	10·45%	10·17%	—
Kwasu octowego	11·19 „	—	12·15%

	Oblicza się: na $C_{15}H_{14}N_2O$	Znaleziono: III.
Azotu	11·76%	11·74%

Własności chemiczne, stosunki rozpuszczalności, zdolność przestalania się przypominają zupełnie karbonyldiaminobifenyl; w lodowym occie jest dimetylowy pochodny trudniej niż poprzedni rozpuszczalny, wymagając dwa do trzech razy większych ilości rozczynnika.

Benzil-2,2'-diamino-4,4'-dimetylbifenyl.



Działanie benzilu $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ na 2,2'-diamino-4,4'-dimetylbifenyl daje pochodny wytwór kondensacyi, jak to Ernst

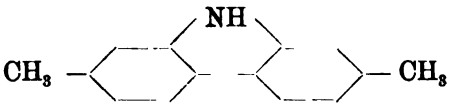
Täuber [1]) poprzednio okazał o 2,2′-diaminobifenylu, jednak w niniejszym przypadku ciepłota reakcyi musi być wyższą, a czas nagrzewania dłuższy. Mieszaninę równych mas benzilu i dimetylowej zasady ogrzewa się nad wolnym płomieniem lub w kąpieli metalowej przez pół godziny tak, by termometr zanurzony w stopie wskazywał 220° C. Ostygłą szklistą materyą nalewa się gorącym wyskokiem, pod którym część kleista w rozczyn przechodzi, a reszta, jako bardzo trudno w wyskoku rozpuszczalna, pozostaje w postaci żółtego proszku. Część tę przekrystalizowuje się z wrzącego lodowego octu, z którego w miarę ostygania wydziela się wytwór kondensacyi w bladożółtych igłach i sztabkach. topniejących w 242°.

0·128 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 8 cm.³ azotu, pod ciśnieniem atmosferycznem 735 mm. słupa rtęci, w ciepłocie 21° C.

Oblicza się:			Znaleziono:
	na $C_{28}H_{22}N_2$		
N_2	28	7·23%	6·87%

Nowy związek w rozwodnionych kwasach i w alkaliach nie rozpuszcza się; w stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą żółtą, woda strąca go z rozczynu tego w stanie niezmienionym w postaci żółtych kłaczków. W wodzie, także w wrzącej jest nierozpuszczalny. W alkoholu i acetonie nadzwyczaj trudno rozpuszczalny, łatwiej rozpuszczalny w benzolu i lodowym occie

4,4′-Dimetylkarbazol.



Jak już poprzód zaznaczyłem, w jednej ze swych prac podaje E. Täuber [2]) nową syntezę karbazolu, polegającą na działaniu zdiazowanego 2,2′-diaminobifenylu na siarkowodzian potasowy. W zamiarze otrzymania nowego, dotąd nieznanego 4,4′-dimetylkarbazolu

[1]) Ernst Täuber: Ber. d. d. chem. Gesch. 25, 3287 i 26, 1704.
[2]) Ernst Täuber: Ber. d. d. chem. Gesch. 26. 1703.

poddałem zdiazowany 2,2′-diamino-4.4′-dimetylbifenyl działaniu siarkowodzianu potasowego. Prawdopodobnie wskutek małej modyfikacyi pierwotnego postępowania Täubera otrzymałem w niniejszym przypadku pod pewnymi względami odmienne wyniki, wprawdzie ostatecznie z wytworów działania wydzieliłem poszukiwany dimetylkarbazol, to jednak powstały tu także inne, dotąd bliżej nie badane materye, w wydatkach wyższych od związku karbazolowego, może pochodne tlenowe i siarkowe dimetylbifenylu.

Doświadczenie przeprowadziłem następująco: 10·6 g. 2,2′-diamino-4,4′-dimetylbifenylu (t. j. $\frac{1}{10}$ g. drob.) rozpuściłem w 20 cm.^{3} surowego kwasu solnego, rozcieńczyłem 250 cm.^{3} wody i po oziębieniu w lodzie i soli do — 5°, zdiazowałem wlewając partyami 100 cm.^{3} normalnego rozczynu azotynu sodowego. Równocześnie przygotowałem rozczyn siarkowodzianu potasowego, a to wysycając najpierw siarkowodorem 50 cm.^{3} trzydziestoprocentowego ługu potasowego i zadając go następnie równą objętością czystego 30-procentowego ługu potasowego. Rozczyn ten również umieściłem w mieszaninie chłodzącej, a skoro się należycie oziębił, wprowadziłem doń powyżej przygotowany rozczyn diazowy. Z objawami silnego pienienia się powstaje w cieczy natychmiast osad kłaczkowaty, jasno-żółty. W tem stadyum manipulacyj Täuber ciecz ogrzewa w kąpieli wodnej; ja zaś otrzymany osad bez uprzedniego nagrzewania na sączek wprowadziłem i na porowatej porcelanie osuszyłem.

Osad ten wagi około 10 g. nie był jeszcze dimetylkarbazolem, lecz jakimś produktem pośrednim; ogrzany w rurce włoskowatej zaczyna szumować około 50° a w 70° już zupełnie stopiony, spływa po ścianach rurki; rozpuszczał się tak łatwo w benzolu. wyskoku, a nawet w eterze, że go z tych rozczynników trudno było wykrystalizować. Jeżeli się tę łatwo topniejącą istotę podda suchej destylacyi z probierki przegiętej pod rozwartym kątem, to zaraz z początku nagrzewania uchodzi wiele gazu woni siarczku amonowego (może amoniak i siarkowodór), a do odbieralnika przechodzi ostatecznie zrazu miękka i lepka, lecz potem szybko twardniejąca masa, która raz z wyskoku przekrystalizowana topniała od 255 do 260°, a po powtórnem przekrystalizowaniu topniała ostro w 283°. Sądząc z wyników oznaczeń azotu, w produkcie raz przekrystalizowanym znajdowało się jakieś ciało bezazotowe, a więc może tlenek lub siarczek dimetylbifenylu, otrzymałem tu bowiem wartości

azotu o 0·9% za nizkie; już jednak z drugiej krystalizacyi wyszedł czysty dimetylkarbazol.

I. 0·128 g. istoty topnej w 255 do 260° dały 7·2 cm.³ azotu pod ciśnieniem 739 mm. w 19° C., co odpowiada 0·008042 g. azotu.

II. 0·1293 g. tej samej istoty dały 7·4 cm.³ azotu pod ciśnieniem 740 mm. w ciepłocie 23°, co odpowiada 0·00811 g. azotu.

III. 0·1447 g. istoty topniejącej w 283° dały 9·6 cm.³ azotu, pod ciśnieniem 741 mm. w ciepłocie 24°, co odpowiada 0·010492 g. azotu.

Oblicza się:			Znaleziono:		
na $C_{14}H_{13}N$			I.	II.	III.
Azotu	N	7·18%	6·28%	6·27%	7·25%

4.4'-Dimetylkarbazol krystalizuje się w białych, żywo lśniących blaszkach, topniejących w 283°. Jest on ciałem obojętnem; w wodzie zaledwie w śladach rozpuszczalny, w organicznych rozczynnikach miernie rozpuszczalny. Drzazga sosnowa zwilżona gorącym wyskokowym rozczynem dimetylkarbazolu czerwieni się w parach kwasu solnego; reakcya jest tu jednak znacznie mniej intezywna niż przy indolu i jego pochodnych.

Na razie stwierdzona wydajność dimetylkarbazolu dochodzi kilkunastu procent ilości użytego do reakcyi diaminodimetylbifenylu; w ługach pokształtnych pierwszych krystalizacyi występują już w większej masie ciała nizko topniejące, otrzymano z nich krystalizacye topniejące od 80 do 160°. Bliższe zbadanie a szczególniej pierwszej wydzieliny kłaczkowatej powstałej zaraz po zmieszaniu diazozwiązku diaminodimetylbifenylu z siarkowodnikiem potasowym rzuci niewątpliwie pewniejsze światło na przebieg reakcyi i tę wcale interesującą syntezę ciał karbazolowych.

2,2'-Tlenek-4,4'-dimetylbifenylenu.

Podobnie jak wśród opisanych poprzednio pochodnych bifenylu nową drogą do wytworzenia karbazolu zawdzięczam usiłowa-

niom zmierzającym do syntezy bifenylenu, tak tu z okazyi poszukiwań za węglowodorem homologicznym, dimetylbifenylenem zauważyłem po raz pierwszy tlenek dimetylbifenylenu. Był on mianowicie wytworem rozkładu chlorku diazowego 2,2'-diamino-4.4'-dimetylbifenylu wobec pyłu miedziowego. Już Täuber i Halberstadt [1]) dawniej podali, że przez rozkład chlorku diazowego otrzymanego z 2,2'-diaminobifenylu na łaźni wodnej powstaje tlenek bifenylowy, co doświadczeniem przeprowadzonem na związku homologicznym także bez użycia miedzi, w całej osnowie potwierdzić mogę. Ponieważ prawdopodobnie w zmienionych warunkach diazowania wytworem działania mógłby być i tutaj, podobnie jak przy bifenylowych pochodnych, związek karbazolowy, podaję stosunki mas użytych w doświadczeniu, w którem otrzymałem tlenek dimetylbifenylowy zamiast oczekiwanego bifenylenu.

5·3 g. 2.2'-diamino-4.4'-dimetylbifenylenu rozpuściłem w 10 cm.^{3} surowego kwasu solnego i 40 cm.^{3} wody, oziębiłem mieszaniną lodu i soli z zewnątrz, parę kawałków lodu w samą ciecz wprowadziłem i zdiazowałem nasyconym roztworem 3·6 g. azotynu sodowego, poczem wprowadziłem roztwór diazowy do naczynia z pastą miedzi, świeżo wytrąconej pyłem cynkowym z 25 g. siarkanu miedziowego. Wystąpiło przytem silne pienienie się całej masy wskutek wytworzenia się azotu, po kilkugodzinnem staniu w ciepłocie pokojowej, przedestylowałem wytwór działania w strumieniu pary wodnej. Do odbieralnika przechodzi wprawdzie bardzo powoli, lecz za to w stanie bardzo czystym nowy, już w rurce chłodnikowej krzepnący związek, który po przekrystalizowaniu z wyskoku dał w rozbiorze liczby tlenku dimetylbifenylowego.

0·2005 g. istoty osuszonej na powietrzu dały 0·6329 g. bezwodnika węglowego i 0·1063 g. wody.

	Oblicza się:		Znaleziono:
	na $C_{14}H_{12}O$		
C_{14}	168	85·71%	86·09%
H_{12}	12	6·12 „	5·89 „
O	16	8·16 „	—
	196	99·99%	

[1]) Ernst Täuber und Egmont Halberstadt: Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2745.

Tlenek dimetylbifenylenu krystalizuje się w blaszkach żywo lśniących topniejących w 82°, mięknących nieco już w 70°. Jest istotą obojętną, w organicznych rozczynnikach przeważnie łatwo rozpuszczalną, a nierozpuszczalną w wodzie.

Lwów, we wrześniu 1901. r.

Laboratoryum chemii ogólnej w szkole politechnicznej.

O prawach zjawisk dyfuzyjnych.

Przez

Władysława Natansona.

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału mat.-przyr. z dnia 14. października 1901. r.

Zjawiska przewodnictwa cieplnego, dyfuzyi materyi w gazach i w roztworach, tarcia wewnętrznego w płynach, uważane są oddawna za analogiczne. Maxwell dał wyraz temu poglądowi, nazywając przewodnictwo cieplne dyfuzyą energii, tarcie zaś wewnętrzne dyfuzyą ilości ruchu. W tem samem, uogólnionem znaczeniu używamy wyrazu „dyfuzya“ w rozprawie niniejszej. Zamierzamy przedstawić w niej próbę rozszerzenia, pod pewnym względem, zwykle przyjmowanych praw zjawisk dyfuzyjnych; próbę, analogiczną do uogólnienia, które przedłożyliśmy Akademii Umiejętności przed niejakim czasem [1]).

Według klasycznych (możemy powiedzieć Fourierowskich) teoryj zjawisk dyfuzyjnych, masa, ilość ruchu, energia cieplna rozchodzą się w nich bez określonej prędkości. Lecz można i w inny sposób pojmować równania klasyczne. Można zapatrywać się na dyfuzyjne zjawiska jako na „pozostałość“, która trwa po przejściu „fali“; ale tej fali, według klasycznych teoryj, trzeba przypisywać prędkość nieskończenie znaczną. Nie ulega jednakże wąt-

[1]) Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Um., tom. XLI (A), str. 223. i 306. z r. 1901.

pliwości, że klasyczne teorye zjawisk dyfuzyjnych nie są ściśle, lecz tylko w przybliżeniu prawdziwe. W pewnych, stosunkowo prostych przypadkach znajdziemy poniżej rozszerzoną postać teoryi, według której zaburzenie, pozostawiające za sobą „ogon“ dyfuzyjny, porusza się z prędkością znaczną, ale skończoną. W tem znaczeniu możnaby może mówić o prędkości rozchodzenia się masy, ilości ruchu oraz cieplnej energii w zjawiskach dyfuzyjnych.

Podobieństwo, panujące pomiędzy rozmaitymi rodzajami zjawisk dyfuzyjnych, upoważnia do wprowadzenia pewnych pojęć uogólnionych, z których pomocą prawa owych zjawisk mogą ułożyć się w schemat jednostajny. Próbę pod tym względem podamy w pracy niniejszej. Istota rzeczy, we wszystkich tych zagadnieniach, leży w ustanowieniu związku między jednostkowym „przepływem“ uważanej ilości (masy, ilości ruchu, energii) a pewną wektoryalną wielkością, którą nazywamy „bodźcem“ (stimulus[1]) zjawiska. Według teoryj klasycznych, przepływ jest wprost proporcyonalny do bodźca; takie założenie odpowiada idealnemu, granicznemu przypadkowi całkowitego rozpraszania energii użytecznej bodźca; dyfuzya Fourierowska stanowi więc przykład zjawiska doskonale lub zupełnie rozpraszającego, kraniec przeciwległy zjawisk wcale nie rozpraszających, jakiemi zajmujemy się w termodynamice klasycznej. Według uogólnionej teoryi, czynność bodźca polega nie na samem tylko wytwarzaniu przepływu, lecz nadto i na zmienianiu z biegiem czasu jego natężenia; dlatego, według takiej teoryi, energia użyteczna bodźca rozprasza się tylko po części, po części zaś nagromadza się, nadając „impet“ przepływającej ilości. Stosując się do dawniejszych[2]) propozycyj, moglibyśmy nazwać te działania bodźca: pierwsze koercyjnem, drugie inercyjnem; pierwsze oczywiście przeważa znacznie w zwykłych zjawiskach dyfuzyjnych. Stosunkowy wpływ jednego i drugiego działania zależy przedewszystkiem od długości t. zw. „czasu zluźniania“.

Inne, stosunkowo mniej ważne założenie Fourierowskich teoryj polega na przypuszczeniu prostej postaci bodźca zjawiska; z tego założenia wynika prostota fali fikcyjnej, która jako „ogon“ pozo-

---

[1]) Zob. Wstęp do Fizyki teoretycznej, Warszawa, 1890, str. 227.

[2]) Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Um., tom XXVII, str. 273; tom XXX, str. 309.

stawia za sobą dyfuzyę. Według teoryi uogólnionej zaburzenie jest znacznie bardziej zawiłe; badaniem bliższej natury tego zaburzenia nie będziemy się zajmowali.

§ 1. Będziemy roztrząsali przypadek gazu jednoatomowego, doskonałego, wychodząc z założeń teoryi kinetycznej, lub, jak wyrażaliśmy się dawniej, kinematycznej. Uważajmy zbiorowisko, złożone z nadzwyczaj znacznej liczby poruszających się cząsteczek. Bierzmy na uwagę element *dxdydz*, w którym znajduje się, w chwili *t*, liczba *dxdydz n* cząsteczek, o łącznej masie *dxdydz* ρ. Niechaj sumy

$$u + \xi, \quad v + \eta, \quad w + \zeta \tag{1}$$

wyrażają wartości składowych, względem osi *Oxyz*, prędkości ruchu pewnej szczególnej cząsteczki; przypuśćmy, że przeciętne, za cały element, wartości ξ, η, ζ znikają:

$$\overline{\xi} = \tfrac{1}{n}\Sigma\xi = 0; \quad \overline{\eta} = \tfrac{1}{n}\Sigma\eta = 0; \quad \overline{\zeta} = \tfrac{1}{n}\Sigma\zeta = 0. \tag{2}$$

Wówczas *u, v, w* są składowemi ogólnej molarnej czyli hydrodynamicznej prędkości elementu.

Oznaczamy przez Q jakąbądź funkcyą sum $(u + \xi)$, $(v + \eta)$, $(w + \zeta)$, przez $\overline{Q}$ zaś przeciętną jak wyżej,

$$\overline{Q} = \tfrac{1}{n}\Sigma Q. \tag{3}$$

Oznaczamy przez *X, Y, Z* składowe przyśpieszenia, sprawianego przez siły zewnętrzne (typu grawitacyi) w miejscu *x, y, z*. Nareszcie, przez d/dt oznaczamy znany operator

$$\frac{\partial}{\partial t} + u\frac{\partial}{\partial x} + v\frac{\partial}{\partial y} + w\frac{\partial}{\partial z}; \tag{4}$$

przez $\delta/\delta t$ operator, wyrażający wpływ spotkań lub wogóle działań wzajemnych między cząsteczkami. Mamy wówczas równanie fundamentalne [1]).

[1]) Maxwell, Philosophical Transactions, Vol. CLVII, p. 72, 1867. Zob. Wstęp do Fizyki teoretycznej, Warszawa, 1890, str. 384—386; Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von Planck, Leipzig, 1894, str. 160.

$$(5)\qquad \begin{aligned} &\rho\frac{d\overline{Q}}{dt}+\frac{\partial}{\partial x}(\overline{\xi Q}\rho)+\frac{\partial}{\partial y}(\overline{\eta Q}\rho)+\frac{\partial}{\partial z}(\overline{\zeta Q}\rho)= \\ &=\rho\frac{\delta\overline{Q}}{\delta t}+\rho\left(X\frac{\partial\overline{Q}}{\partial u}+Y\frac{\partial\overline{Q}}{\partial v}+Z\frac{\partial\overline{Q}}{\partial w}\right). \end{aligned}$$

§ 2. Kładąc w równaniu fundamentalnem za funkcyą Q

$$Q=u+\xi;\quad =v+\eta;\quad =w+\zeta,$$

otrzymujemy równania ruchu

$$(2a)\qquad \rho\frac{du}{dt}+\frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\xi^2})+\frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\xi\eta})+\frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\zeta\xi})=\rho X$$

$$(2b)\qquad \rho\frac{dv}{dt}+\frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\xi\eta})+\frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\eta^2})+\frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\eta\zeta})=\rho Y$$

$$(2c)\qquad \rho\frac{dw}{dt}+\frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\zeta\xi})+\frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\eta\zeta})+\frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\zeta^2})=\rho Z.$$

Kładąc w tem samem równaniu

$$(3)\qquad Q=(u+\xi)^2+(v+\eta)^2+(w+\zeta)^2$$

i uwzględniając równania (2), otrzymujemy

$$(4)\qquad \begin{aligned} &\rho\frac{d}{dt}(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})+2\rho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x}+2\rho\overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y}+2\rho\overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z}+ \\ &+2\rho\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}\right)+2\rho\overline{\xi\zeta}\left(\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}\right)+2\rho\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}\right)+ \\ &+\frac{\partial\rho r_x}{\partial x}+\frac{\partial\rho r_y}{\partial y}+\frac{\partial\rho r_z}{\partial z}=0, \end{aligned}$$

gdzie założono

$$(5)\quad \overline{\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}=r_x;\quad \overline{\eta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}=r_y;\quad \overline{\zeta(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}=r_z.$$

Wyprowadzając równania (2) i (4), posiłkujemy się zasadą zachowania ruchu środka bezwładności oraz zasadą zachowania energii.

§ 3. Kładziemy w równaniu fundamentalnem

$$Q = (u + \xi)\{(u + \xi)^2 + (v + \eta)^2 + (w + \zeta)^2\}; \qquad (1)$$

jednocześnie za X, Y, Z wstawiamy ich wartości, wzięte z równań ruchu. Otrzymujemy, co następuje:

$$\rho \frac{d}{dt}\{u(u^2 + v^2 + w^2) + u(3\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) + r_x + 2v\overline{\zeta\eta} + 2w\overline{\zeta\xi}\} +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial x}\{(3u^2 + v^2 + w^2)\rho\overline{\xi^2} + \rho\overline{\xi^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} + u\rho r_x +$$

$$+ 2uv\rho\overline{\xi\eta} + 2uw\rho\overline{\zeta\xi} + 2u\rho\overline{\xi^3} + 2v\rho\overline{\xi^2\eta} + 2w\rho\overline{\xi^2\zeta}\} +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y}\{2uv\rho\overline{\eta^2} + (3u^2 + v^2 + w^2)\rho\overline{\zeta\eta} + 2uw\rho\overline{\eta\zeta} + u\rho\overline{\eta(3\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} +$$

$$+ 2v\rho\overline{\xi\eta^2} + 2w\rho\overline{\xi\eta\zeta} + \rho\overline{\zeta\eta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\} +$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z}\{2uw\rho\overline{\zeta^2} + (3u^2 + v^2 + w^2)\rho\overline{\zeta\xi} + 2uv\rho\overline{\eta\zeta} + u\rho\overline{\zeta(3\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} +$$

$$+ 2v\rho\overline{\xi\eta\zeta} + 2w\rho\overline{\xi\zeta^2} + \rho\overline{\zeta\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\} =$$

$$= \rho \frac{\delta}{\delta t}\{u(u^2 + v^2 + w^2) + u(3\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) + r_x + 2v\overline{\xi\eta} + 2w\overline{\zeta\xi}\} +$$

$$+ (3u^2 + v^2 + w^2 + 3\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2})\left\{\rho\frac{du}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\xi^2}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\xi\eta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\zeta\xi})\right\}$$

$$+ (2uv + 2\overline{\xi\eta})\left\{\rho\frac{dv}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\xi\eta}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\eta^2}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\eta\zeta})\right\}$$

$$+ (2uw + 2\overline{\zeta\xi})\left\{\rho\frac{dw}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\zeta\xi}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\eta\zeta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\zeta^2})\right\}. \qquad (2)$$

§ 4. Przypuśćmy teraz w ostatniem równaniu, że

$$u = 0; \quad v = 0; \quad w = 0; \quad \text{zatem } \partial\rho/\partial t = 0; \qquad (1)$$

otrzymamy zależność uproszczoną

$$\frac{\partial \rho r_x}{\partial t} - \rho\frac{\delta r_x}{\delta t} + \rho R_x = 0, \qquad (2)$$

gdzie założyliśmy:

$$\rho R_x = \frac{\partial}{\partial x}\left(\rho\,\overline{\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) - (3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\left\{\frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\xi^2}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\xi\eta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\zeta\xi})\right\}$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y}\left(\rho\,\overline{\eta\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) - 2\overline{\xi\eta}\left\{\frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\xi\eta}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\eta^2}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\eta\zeta})\right\}$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z}\left(\rho\,\overline{\zeta\xi(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\right) - 2\overline{\zeta\xi}\left\{\frac{\partial}{\partial x}(\rho\overline{\zeta\xi}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho\overline{\eta\zeta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho\overline{\zeta^2})\right\}. \tag{3}$$

W równaniu (2) uczynimy teraz prostą hypotezę o „koercyi", a mianowicie [1]) założymy:

$$\frac{\delta r_x}{\delta t} = -\frac{r_x}{T}, \tag{4}$$

oznaczając przez T „czas zluźniania" pertubacyi (r_x, r_y, r_z). Będziemy przypuszczali w dalszym ciągu, że czas T ma wartość stałą, od czasu ani od miejsca niezależną; podobne założenie czynimy zwykle w podobnych razach, jako dozwolone w pierwszem przybliżeniu. Byłoby oczywiście łatwą rzeczą uogólnić pod tym względem rachunek.

Otrzymujemy zatem

$$\frac{\partial \rho r_x}{\partial t} + \frac{\rho r_x}{T} + \rho R_x = 0. \tag{5}$$

Stąd wynika, jeśli $\Gamma_x(x, y, z)$ oznacza niezależną od czasu funkcyą x, y, z, symbol zaś ε podstawę logarytmów naturalnych, związek

$$\rho r_x = \varepsilon^{-t/T}\,\Gamma_x(x, y, z) - \varepsilon^{-t/T}\int dt\,\varepsilon^{t/T}\,\rho R_x; \tag{6}$$

podobne równania dla r_y i r_z otrzymujemy w sposób analogiczny. Są to wzory zbudowane podobnie jak te, które znaleźliśmy na nierówności ciśnień w § 8-mym wyżej powołanej pracy „o prawach tarcia wewnętrznego".

Powróćmy teraz do równania (4) w § 2-gim. Zgodnie z obecnem założeniem (1), weźmy w niem $u = 0$, $v = 0$, $w = 0$; otrzymamy:

---

[1]) Zob. Rozprawy Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej., tom XXVII, str. 285—287.; tom XXX, str. 334.; tom XLI (A), str. 228.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\right)+\frac{\partial \rho r_x}{\partial x}+\frac{\partial \rho r_y}{\partial y}+\frac{\partial \rho r_z}{\partial z}=0. \quad (7)$$

Różniczkując względem czasu i wstawiając wartości $\partial \rho r_x/\partial t$ i t. d. z równania (5) i z dwóch analogicznych, mamy stąd

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\rho(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\right)-\\&-\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\rho r_x}{T}+\rho R_x\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\rho r_y}{T}+\rho R_y\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\rho r_z}{T}+\rho R_z\right)\right\}\end{aligned}\right\}=0 \quad (8)$$

czyli ostatecznie, jeszcze raz uwzględniając równanie (7),

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\rho(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\right)+\frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})\right)-\\&-\left(\frac{\partial \rho R_x}{\partial x}+\frac{\partial \rho R_y}{\partial y}+\frac{\partial \rho R_z}{\partial z}\right)\end{aligned}\right\}=0. \quad (9)$$

Taka jest ścisła postać równania, wyznaczającego sposób zmieniania się z czasem ilości $\rho(\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})$ w zależności od rozkładu w przestrzeni ilości ρR_x, ρR_y, ρR_z. Dla okazania stosunku otrzymanego równania do równania klasycznego, uczynimy teraz dalsze założenia; niektóre z pomiędzy nich będą tylko przybliżenie prawdziwe.

Wprowadzamy temperaturę bezwzględną ϑ przy pomocy równania

$$\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2}=2c\vartheta, \quad (10)$$

w którem c oznacza ciepło właściwe gazu w objętości stałej. Możemy wówczas napisać równanie (9) jak następuje:

$$T\frac{\partial^2\vartheta}{\partial t^2}+\frac{\partial \vartheta}{\partial t}-\frac{T}{2\rho c}\operatorname{div}\rho R=0; \quad (11)$$

oznaczenie wektoryalne wprowadziliśmy, dla zwięzłości, w ostatnim wyrazie. Możemy uprościć ten wyraz za przykładem Maxwella[1]). Zaniedbujemy różnicę

$$\overline{\xi^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}-\overline{\xi^2}.(3\overline{\xi^2}+\overline{\eta^2}+\overline{\zeta^2})$$

w wyrażeniu (3) ilości ρR_x, § 3.; zaniedbujemy tam również wyrazy

[1]) Maxwell, Philosophical Transactions, Vol. CLVII, p. 86. 1867.

dysymetryczne, oraz różnice między $\overline{\xi^2}$, $\overline{\eta^2}$, $\overline{\zeta^2}$, a ich przeciętną $\frac{1}{3} c\vartheta$. Wówczas:

$$R_x = \frac{10}{3} c\overline{\xi^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \qquad \text{i t. d.,} \tag{12}$$

a zatem wyraz $T.\operatorname{div} \rho R / 2c\rho$ przyjmuje prostą postać

$$= \frac{5}{3} \frac{T}{\rho} \left\{ \frac{\partial}{\partial x}\left(\rho \overline{\xi^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\rho \overline{\eta^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\rho \overline{\zeta^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}\right) \right\}. \tag{13}$$

Jeżeli zaniedbamy znów różnicę między $\overline{\xi^2}$, $\overline{\eta^2}$, $\overline{\zeta^2}$ a ich przeciętną i uznamy wyraz:

$$\frac{5}{9} c\rho \left(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}\right) T = K \tag{14}$$

w pierwszem przybliżeniu za stały, możemy napisać, według (13),

$$\text{Wart. przybl.} \left(\frac{T}{2c\rho} \operatorname{div} \rho R\right) = \frac{K}{c\rho} \nabla^2 \vartheta. \tag{15}$$

§ 5. Czas zluźniania T w powietrzu, tlenie, azocie, w warunkach normalnych temperatury i ciśnienia, jest wielkością rzędu 10^{-10} sekundy. Wyraz $T\partial^2\vartheta / \partial t^2$ w powyższem równaniu (11) można zatem zaniedbywać, jeśli za ostatni wyraz w temże równaniu przyjmuje się przybliżoną wartość (15). Dla lepszego wyjaśnienia rzeczy rozważmy naprzód krańcowe przypadki. Przypuśćmy, po pierwsze, że $T = 0$; zluźnianie odbywa się zatem nieskończenie szybko. Jednocześnie przypuśćmy, że wyraz $T.\operatorname{div} \rho R / 2c\rho$ pozostaje skończony w granicy $T = 0$. W razie stosowania się uproszczonego równania (15) przypuszczamy zatem, że $K / c\rho$ pozostaje skończona, zatem prędkość $\sqrt{\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}}$ musi być wówczas nieskończenie wielka. Równanie (11) artykułu poprzedzającego przybiera wówczas postać

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} - \operatorname{Lim}\left(\frac{T}{2c\rho} \operatorname{div} \rho R\right)_{T=0} = 0. \tag{1}$$

Powiadamy, że mamy wówczas zjawisko czystego przewodnictwa czyli całkowitego, doskonałego rozpraszania energii uży-

tecznej bodźca cieplnego. Miarą bodźca cieplnego jest, jak zobaczymy, $\frac{1}{4}\rho R_x$. Mamy wówczas z równania (5), § 4.,

$$\text{jednostkowy przepływ ciepła} = \tfrac{1}{2}\rho r_x = -\operatorname{Lim}(T.\tfrac{1}{2}\rho R_x)_{T=0}. \quad (2)$$

Jeżeli stosuje się uproszczone równanie (15) artykułu poprzedzającego, mamy z (1)

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial t} - \frac{K}{c\rho}\nabla^2\vartheta = 0, \quad (3)$$

równanie Fourierowskie ze skończonym spółczynnikiem $K/c\rho$.

Przypuśćmy powtóre przypadek wprost przeciwny: czas T jest nieskończenie długi, zluźnianie odbywa się nieskończenie powoli lub nie odbywa się wcale. Mielibyśmy wówczas:

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial t^2} - \operatorname{Lim}\left(\frac{1}{2c\rho}\operatorname{div}\rho R\right)_{T=\infty} = 0, \quad (4)$$

co wyraża rozchodzenie się (w ośrodku nieograniczonym) pewnego zaburzenia, ogólnie mówiąc, jak gdyby podobnego do fali. Prawdziwą falę, w ścisłem znaczeniu tego wyrazu, mielibyśmy, gdybyśmy przyjęli ważność uproszczonego równania (15) § 4-go, pomimo obecnego założenia $T=\infty$. Prędkość rozchodzenia się tej fali byłaby $=a$, gdzie

$$a^2 = \frac{K}{c\rho T} = \frac{5}{9}(\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2). \quad (5)$$

Widzimy z równania (5), § 4., że w obecnym przypadku nie sam przepływ cieplny lecz prędkość zmieniania się jego byłaby proporcyonalna do bodźca. Zjawisko w tym przypadku byłoby „wcale nie rozpraszające".

W ogólnym przypadku mamy równanie (11), § 4., które, w razie nieograniczonego ośrodka, wyraża rozchodzenie się w nim zaburzenia, ogólnie podobnego do fali, ciągnącego za sobą t. zw. „ogon". Natura zaburzenia zależy od postaci wyrazów $\rho R_x, \rho R_y, \rho R_z$. Gdyby, pomimo skończoności czasu T, mogło stosować się uproszczone równanie (15) z § 4-go, wówczas równanie (11) tegoż artykułu przyjęłoby postać, którą znalazł Maxwell [1]) jako prawo rozchodze-

[1]) Philosophical Transactions, Vol. CLV, p. 459 (1865). Scientific Papers. Vol. I, p. 526 (1890). Treatise on Electricity and Magnetism, §§ 783, 798 (third Edition, Vol. II, p. 433, 445).

nia się perturbacyj elektromagnetycznych w ciałach przewodzących, według najprostszej postaci elektromagnetycznej teoryi. Równanie to było badane przez pp. Heaviside'a [1]), Poincaré'go [2]), Picard'a [3]), Boussinesq'a [4]), Birkelanda [5]), Voigta [6]). Przód zaburzenia, według tego równania, biegnie z prędkością $= a$, tą samą, z jaką porusza się fala idealna w przypadku $T = \infty$; po jej przejściu pozostaje „ogon" zanikający, który zbliża się z czasem coraz bardziej i bardziej do norm, wynikających z równania Fouriera.

§ 6. Wyobraźmy sobie zbiorowisko cząsteczek nieruchomych i gaz, który przenika do wnętrza zbiorowiska. Przez P oznaczmy stałą gęstość tego zbiorowiska; przez ρ gęstość gazu, przez u, v, w, ξ, η, ζ, X, Y, Z, jak dotychczas, składowe hydrodynamicznej i molekularnej jego prędkości, oraz składowe przyśpieszenia, sprawianego przez siły zewnętrzne, wszystko to w chwili t, w miejscu (x, y, z). Jako równanie ruchu gazu piszemy, według Maxwell'owskiej teoryi dyfuzyi, oznaczając przez A charakterystyczny (dla obu ciał) stały spółczynnik,

$$\rho\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} + v\frac{\partial u}{\partial y} + w\frac{\partial u}{\partial z}\right) +$$

$$+ \frac{\partial \rho\overline{\xi^2}}{\partial x} + \frac{\partial \rho\overline{\xi\eta}}{\partial y} + \frac{\partial \rho\overline{\zeta\xi}}{\partial z} + A\rho Pu - \rho X = 0. \tag{1}$$

Wprowadźmy równanie ciągłości

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} + \frac{\partial \rho w}{\partial z} = 0 \tag{2}$$

oraz czas zluźniania T uważanego zaburzenia

$$T = 1/AP. \tag{3}$$

---

[1]) Philosophical Magazine, Jan. 1889. — Electrical Papers, Vol. II, p. 468. 1892.

[2]) Comptes Rendus, Vol. CXVII, p. 1027. 1893.

[3]) Comptes Rendus, Vol. CXVIII, p. 16. 1894.

[4]) Comptes Rendus, Vol. CXVIII, p. 162. 1894.

[5]) Archives des Sc. Phys. et Nat. (3) T. XXXIV, p. 5. 1895.

[6]) Wiedem. Annalen, Bd. LXVIII, p. 598. 1899. Drude's Annalen, Bd. IV, p. 209. 1901.

Możemy wówczas napisać, zamiast (1),

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{\rho u}{T} +$$

$$+ \frac{\partial (\rho u^2 + \rho \overline{\xi^2})}{\partial x} + \frac{\partial (\rho uv + \rho \overline{\xi\eta})}{\partial y} + \frac{\partial (\rho uw + \rho \overline{\xi\zeta})}{\partial z} - \rho X = 0, \quad (4)$$

równanie analogiczne do (5), § 4. Różniczkując równanie (2) względem czasu i uwzględniając równanie (4) i dwa dalsze podobne, znajdujemy:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \left\{ \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\rho u}{T} + \frac{\partial (\rho u^2 + \rho \overline{\xi^2})}{\partial x} + \frac{\partial (\rho uv + \rho \overline{\xi\eta})}{\partial y} + \frac{\partial (\rho uw + \rho \overline{\xi\zeta})}{\partial z} - \rho X \right) + \right.$$

$$+ \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\rho v}{T} + \frac{\partial (\rho vu + \rho \overline{\eta\xi})}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v^2 + \rho \overline{\eta^2})}{\partial y} + \frac{\partial (\rho vw + \rho \overline{\eta\zeta})}{\partial z} - \rho Y \right) + \quad (5)$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\rho w}{T} + \frac{\partial (\rho wu + \rho \overline{\zeta\xi})}{\partial x} + \frac{\partial (\rho wv + \rho \overline{\zeta\eta})}{\partial y} + \frac{\partial (\rho w^2 + \rho \overline{\zeta^2})}{\partial z} - \rho Z \right) \right\} = 0$$

lub jeszcze

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + \frac{1}{T}\frac{\partial \rho}{\partial t} - \left\{ \frac{\partial^2 (\rho u^2 + \rho \overline{\xi^2})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (\rho v^2 + \rho \overline{\eta^2})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 (\rho w^2 + \rho \overline{\zeta^2})}{\partial z^2} + \right.$$

$$+ 2\frac{\partial^2 (\rho vw + \rho \overline{\eta\zeta})}{\partial y \partial z} + 2\frac{\partial^2 (\rho wu + \rho \overline{\zeta\xi})}{\partial z \partial x} + \left. 2\frac{\partial^2 (\rho uv + \rho \overline{\xi\eta})}{\partial x \partial y} \right\} +$$

$$+ \frac{\partial \rho X}{\partial x} + \frac{\partial \rho Y}{\partial y} + \frac{\partial \rho Z}{\partial z} = 0. \quad (6)$$

Jest to uogólnione Fourierowskie równanie dyfuzyi; postać zwykłą, klasyczną, otrzymuje się, zaniedbując u, v, w, X, Y, Z, jakoteż i $\rho\overline{\eta\zeta}$, $\rho\overline{\zeta\xi}$, $\rho\overline{\xi\eta}$ i przypuszczając, że $T = 0$, lecz że, w tej granicy,

$$\overline{\xi^2}\, T = \overline{\eta^2}\, T = \overline{\zeta^2}\, T = \text{skończonej wielkości.} \quad (7)$$

Równanie (6) jest analogiczne do (9) lub (11) w § 4-tym; moglibyśmy nawiązać do niego podobne jak wówczas uwagi.

§ 7. Streśćmy krótko kinematyczną teoryę tarcia wewnętrznego w gazie doskonałym jednoatomowym. Zachowując oznaczenia dawniejsze i pisząc:

$$p = \tfrac{1}{3}\rho(\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2}) \quad (1)$$

$$(2)\quad \begin{cases} q_{xx} = \rho\overline{\xi^2} - p\,; & q_{yx} = \rho\overline{\eta\xi} \quad ; & q_{zx} = \rho\overline{\zeta\xi} \\ q_{xy} = \rho\overline{\xi\eta} \quad ; & q_{yy} = \rho\overline{\eta^2} - p\,; & q_{zy} = \rho\overline{\zeta\eta} \\ q_{xz} = \rho\overline{\xi\zeta} \quad ; & q_{yz} = \rho\overline{\eta\zeta} \quad ; & q_{zz} = \rho\overline{\zeta^2} - p \end{cases}$$

mamy równania ruchu:

$$(3)\quad \rho\left(\frac{du}{dt} - X\right) + \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial q_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial q_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial q_{xz}}{\partial z} = 0$$

i dwa podobne. Kładąc

$$(4)\quad Q = (u + \xi)^2$$

w równaniu zasadniczem (5) § 1-go, rugując X przy pomocy równania ruchu (2a) § 2-go i uwzględniając równanie ciągłości, znajdujemy:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t}(\rho\overline{\xi^2}) + 2\rho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x} + 2\rho\overline{\xi\eta}\frac{\partial u}{\partial y} + 2\rho\overline{\xi\zeta}\frac{\partial u}{\partial z} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial x}(u\rho\overline{\xi^2}) + \frac{\partial}{\partial y}(v\rho\overline{\xi^2}) + \frac{\partial}{\partial z}(w\rho\overline{\xi^2}) + \\ &+ \frac{\partial\rho\overline{\xi^3}}{\partial x} + \frac{\partial\rho\overline{\xi^2\eta}}{\partial y} + \frac{\partial\rho\overline{\xi^2\zeta}}{\partial z} - \frac{\delta}{\delta t}(\rho\overline{\xi^2}) = 0\,. \end{aligned} \tag{5}$$

Tworząc dwa dalsze podobne równania; odejmując od (5) łączne, ze wszystkich trzech równań powstające i przez 3 podzielone równanie i zważając, że:

$$(6)\quad \delta(\rho\overline{\xi^2} + \rho\overline{\eta^2} + \rho\overline{\zeta^2})/\delta t = 0 \quad \text{i że} \quad \delta q_{xx}/\delta t = -\,q_{xx}/T,$$

gdzie T jest okresem zluźniania uważanego zakłócenia; pisząc nareszcie:

$$(7a)\quad \overline{[\rho\xi^2 - \tfrac{1}{3}\rho(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)](u + \xi)} = P_{xx}$$

$$(7b)\quad \overline{[\rho\xi^2 - \tfrac{1}{3}\rho(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)](v + \eta)} = P_{xy}$$

$$(7c)\quad \overline{[\rho\xi^2 - \tfrac{1}{3}\rho(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)](w + \zeta)} = P_{xz},$$

otrzymujemy z (5)

$$\begin{aligned} &\frac{\partial q_{xx}}{\partial t} + \frac{q_{xx}}{T} + 2\rho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x} - \tfrac{2}{3}\left(\rho\overline{\xi^2}\frac{\partial u}{\partial x} + \rho\overline{\eta^2}\frac{\partial v}{\partial y} + \rho\overline{\zeta^2}\frac{\partial w}{\partial z}\right) + \\ &+ 2\rho\overline{\xi\eta}\frac{\partial u}{\partial y} + 2\rho\overline{\xi\zeta}\frac{\partial u}{\partial z} - \\ &- \tfrac{2}{3}\left\{\rho\overline{\eta\zeta}\left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z}\right) + \rho\overline{\zeta\xi}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right) + \rho\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right)\right\} + \\ &+ \frac{\partial P_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{xz}}{\partial z} = 0\,. \end{aligned} \tag{8}$$

Jest to równanie analogiczne do (5) w § 4-tym i do (4) w § 6-tym.

Kładąc podobnie w równaniu zasadniczem (5) § 1-go

$$Q = (u + \xi)(v + \eta) \tag{9}$$

otrzymujemy łatwo, w sposób podobny, na zasadzie analogicznego założenia o $\delta q_{xy}/\delta t$, równanie:

$$\frac{\partial q_{xy}}{\partial t} + \frac{q_{xy}}{T} + \rho\overline{\xi^2}\frac{\partial v}{\partial x} + \rho\overline{\eta^2}\frac{\partial u}{\partial y} + \rho\overline{\eta\zeta}\frac{\partial u}{\partial z} + \rho\overline{\zeta\xi}\frac{\partial v}{\partial z} + \\ + \rho\overline{\xi\eta}\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) + \frac{\partial Q_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial Q_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial Q_{xz}}{\partial z} = 0, \tag{10}$$

gdzie przyjęto:

$$\overline{\rho\xi\eta(u+\xi)} = Q_{xx}; \quad \overline{\rho\xi\eta(v+\eta)} = Q_{xy}; \quad \overline{\rho\xi\eta(w+\zeta)} = Q_{xz}. \tag{11}$$

Jest to znowu równanie, analogiczne do (5) w § 4-tym i do (4) w § 6-tym. W podobny sposób znajdujemy trzecie równanie tegoż rodzaju, łączące wartości $\partial q_{xz}/\partial t$ i q_{xz} z odpowiednim bodźcem i wprowadzając znaną już drogą wielkości q_{xx}, q_{xy}, q_{xz} do równania (3), otrzymujemy równania ruchu w postaci uogólnionej. Równania klasyczne, równania Navier'a, Poisson'a i Stokes'a, wypadają, gdy zaniedbamy wszystkie dysymetryczne wyrazy w bodźcach, czas zluźniania T uczynimy $= 0$, zarazem jednakże wspólną wartość $\overline{\xi^2}T, \overline{\eta^2}T, \overline{\zeta^2}T$ uznamy za skończoną.

§ 8. Możemy teraz ułożyć prawa zjawisk dyfuzyjnych w następujący schemat ogólny. Niechaj będzie pewna dowolna ilość Q, zależna od miejsca i od czasu. Jeżeli f_x oznacza „przepływ" (flux) tej ilości, przez jednostkę pola, umieszczonego prostopadle do osi Ox, w jednostce czasu i jeśli f_y i f_z mają łatwo zrozumiałe analogiczne znaczenie, mamy przedewszystkiem związek geometryczny:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial f_x}{\partial x} + \frac{\partial f_y}{\partial y} + \frac{\partial f_z}{\partial z} = 0. \tag{1}$$

Mamy powtóre trzy równania postaci

$$\frac{\partial f_x}{\partial t} + \frac{f_x}{T} + F_x = 0, \tag{2}$$

gdzie T nazywamy „czasem zluźniania“ uważanego zakłócecenia. wyrazy zaś połączone pod znak F_x nazywamy składową w kierunku osi Ox „bodźca“ zjawiska; bodźca, dążącego do wyrównania zakłócenia. Z (1) i z trzech równań (2) mamy zawsze

$$(3) \qquad \frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} + \frac{1}{T}\frac{\partial Q}{\partial t} - \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}\right) = 0.$$

Klasyczna Fourierowska teorya zjawiska wprowadza następujące założenia: 1) że

$$(4) \qquad F_x = a^2 \frac{\partial Q}{\partial x} \qquad \text{i t. d.,}$$

gdzie a jest wielkością stałą wymiaru prędkości; 2) że $T = 0$, że jednak zarazem iloczyn a^2T pozostaje skończony. Mamy wówczas, jeśli a^2T jest stały,

$$(5) \qquad \frac{\partial Q}{\partial t} - a^2 T . \nabla^2 Q = 0.$$

Innemi słowy zaniedbujemy $\partial f_x / \partial t$ wobec f_x / T w równaniu (2). Takie zjawisko nazywamy „doskonale“ lub „całkowicie rozpraszającem“; skoro wówczas

$$(6) \qquad f_x = -\operatorname{Lim} (TF_x)_{T=0},$$

przeto mówimy, że energia użyteczna bodźca rozprasza się wyłącznie na wytwarzanie przepływu. Ogólnie jednak mamy z (2)

$$(7) \qquad f_x = C_x \varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T} \int dt\, \varepsilon^{t/T} F_x$$

lub również

$$(8) \qquad f_x = C_x \varepsilon^{-t/T} - T\left\{F_x - T\frac{\partial F_x}{\partial t} + T^2 \frac{\partial^2 F_x}{\partial t^2} - \ldots\ldots\right\}.$$

Przepływ zatem, w ogólnym przypadku, zależy nietylko od bodźca, lecz i od sposobu zmieniania się jego. Jeżeli $T = \infty$, t. j. jeżeli

$$(9) \qquad \frac{\partial f_x}{\partial t} = -\operatorname{Lim} (F_x)_{T=\infty},$$

wówczas energia użyteczna bodźca nie rozprasza się wcale, nagromadza się, tworząc „impet“ płynącej ilości Q. Mówimy wówczas o zjawisku, że jest „wcale nierozpraszające“.

W ogólnym przypadku, gdy czas T nie jest ani zerem, ani nieskończonością, dwa pierwsze wyrazy w równaniu (2) są jednakowego rzędu, a w miarę przeważania pierwszego lub drugiego zjawisko zbliża się bardziej do typu „wcale nie“ lub „całkowicie“ rozpraszającego.

Stosunkowe wykończenie gmachu termodynamiki klasycznej zdaje się wskazywać, że nadchodzi chwila, w której budowa ogólnej teoryi rozpraszania energii, lub może termokinetyki, stanie na porządku dziennym nauki. W takiej teoryi niepodobna będzie poprzestawać na jakościowym punkcie widzenia. Należy w niej szukać, jak tutaj staraliśmy się, ilościowej miary, o ile rozpraszającem lub nierozpraszającem jest każde badane zjawisko.

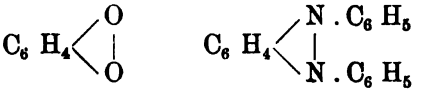
O działaniu chlorowodoru na dwufenyloparazofenylen.

Podali

Ernest Bandrowski i Aleksander Prokopeczko.

Rzecz wniesiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. dnia 1. listopada 1901. r.

W rozprawie o dwufenyloparazofenylenie[1]) wspomniano w krótkości o działaniu chlorowodoru na ten związek w rozczynie benzolowym, lub chloroformowym zaznaczając, że odbywa się ono w kilku, co najmniej w dwu okresach, że w pierwszym tworzy się chlorek dwufenyloparazofenylenu $C_{18}H_{14}N_2 . 2HCl$, związek bardzo nietrwały, w drugim zaś, końcowym, chlorek dwufenyloparafenylenodwuaminu $C_{18}H_{16}N_2 . 2HCl$. W następnej rozprawie p. t. o azofenylenach[2]) i t. d. udowodniono, że dwufenyloparazofenylen zachowuje się w wielu razach, jak chinon, zgodnie z wzorami:



i wtedy już nasuwało się przypuszczenie, że chlorowodór działa na dwufenyloparazofenylen prawdopodobnie tak, jak na chinon, że przeto w myśl badań Wichelhausa[3]), Liebermanna[4]), Loevyego

[1]) Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Ak. Um. tom XVII.
[2]) Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Ak. Um. tom XXV.
[3]) Berichte der d. chem. Ges. 5.
[4]) Berichte der d. chem. Ges. 10.

i Schultza [1]) i t. d. przetworami działania powinny być chlorowane dwufenyloparafenylenodwuaminy wzorów $C_{18}H_{15}ClN_2$, $C_{18}H_{14}Cl_2N_2$, $C_{18}H_{13}Cl_3N_2$ i $C_{18}H_{12}Cl_4N_2$.

W celu stwierdzenia tego przypuszczenia podjęliśmy sprawę na nowo, a w niniejszem sprawozdaniu przedkładamy wyniki dokonanych badań.

Działanie chlorowodoru na dwufenyloparazofenylen uskuteczniano zawsze w następujący sposób:

Suchy gazowy chlorowodór wprowadzano do zimnego rozczynu azofenylenu w benzolu. Pierwsze ilości chlorowodoru ulegają pochłonięciu, równocześnie wydziela się osad bezkształtny, śluzowaty, najczęściej niebieski; w miarę dalszego działania osad ten przybiera najrozmaitsze barwy, wkońcu staje się cielisto różowy i opada w zbitej postaci na dno naczynia.

Sposób, w jaki się odbywa reakcya, wskazuje niedwuznacznie, że ma się tu do czynienia z reakcyą złożoną. W pierwszym rzędzie badano przetwory końcowe reakcyi.

Osad wytworzony w rozczynie benzolowym po zupełnem wysyceniu chlorowodorem zebrany na sączku, przemyty kilkakrotnie benzolem, a następnie wysuszony — tworzy ciało krystaliczne barwy zielonej, już w zwyczajnej temperaturze wydziela chlorowodór, jest przeto widocznie chlorkiem. W celu oddzielenia zasady gotowano go przez krótki czas z wodą amoniakalną. Surową zasadę przekrystalizowano z wyskoku, a jakkolwiek wygląd otrzymanych kryształów nie był jednolity, poddano je rozbiorowi analitycznemu. Uzyskane liczby stwierdziły niejednolitość przetworu, wykazały zarazem, że ma się tu do czynienia z mieszaniną przynajmniej dwu ciał, z których jedno zawiera chlor i że oba są zasadami, wydzielającemi się z rozczynu benzolowego w postaci nierozpuszczalnych w benzolu chlorków.

Zbadano następnie odsącz benzolowy pozostały po chlorkach. Wydzielają się w nim, zazwyczaj po pewnym czasie białe kryształki, które rozpuszczają się podczas gotowania z benzolem, opadając z oziębionego rozczynu dopiero po ponownem wysyceniu chlorowodorem. Widocznie ów osad jest chlorkiem, który już podczas gotowania w rozczynie benzolowym utraca chlorowodór, przekształcając się w zasadę łatwo rozpuszczalną w benzolu. A w takim razie chlorek ów musi się znajdować w pierwotnym osadzie,

[1]) Annalen der Chemie 210.

a w danym razie może być z niego oddzielony przez gotowanie z benzolem w obecności chlorowodoru. Jakoż istotnie można w ten sposób pierwotny przetwór działania chlorowodoru na dwufenyloparazofenylen rozdzielić na dwie różne części; jedna, nierozpuszczalna nawet w gorącym benzolu, jest chlorkiem dwufenyloparafenylenodwuaminu $C_{18} H_{16} N_2 . 2HCl$, druga zaś, przechodząca do roztworu, jest mieszaniną, jak się okazało, dwóch chlorków isomernych wzoru $C_{18} H_{14} Cl_2 N_2 . 2HCl$. W dalszych przeto badaniach postępowano w sposób następujący:

Roztwór z osadem chlorków pozostały po wysyceniu chlorowodorem, ogrzewa się przez krótki czas aż do wrzenia w strumieniu chlorowodoru, przesącza na gorąco i przemywa osad znajdujący się na sączku kilkakrotnie benzolem. Osad zebrany na sączku i wysuszony tworzy ciało krystaliczne barwy zielonawej; czuć je ciągle chlorowodorem. Po wygotowaniu z wodą amoniakalną i następnem przekrystalizowaniu z wyskoku otrzymano kryształki blaszkowate o p. topl. 147° i wszystkich własnościach dwufenyloparafenylenodwuaminu.

0·1977 g. dały 0·6026 g. CO_2 i 0·1212 g. H_2O
0·2938 „ „ 27 cm.³ N przy B = 748 t. = 21·5

otrzymano	wzór $C_{18} H_{16} N_2$ wymaga
C = 83·11	C = 83·00
H = 6·86	H = 6·21
N = 10·26	N = 10·79

Dla dokładności przekształcono go przez ogrzewanie w roztworze benzolowym z tlenkiem rtęciowym na dwufenyloparazofenylen [1]). Pierwotny roztwór bezbarwny przybiera podczas gotowania barwę czerwoną, tlenek rtęciowy zamienia się na rtęciawy. Po przesączeniu i odpędzeniu benzolu otrzymuje się przetwór czerwony, który przekrystalizowany z wyskoku stanowi chemicznie czysty dwufenyloparazofenylen.

Nie ulega przeto najmniejszej wątpliwości, że jednym z przetworów działania chlorowodoru na dwufenyloparazofenylen jest dwufenyloparafenylenodwuamin $C_6 H_4 (NHC_6 H_5)_2$.

Roztwór benzolowy odsączony od chlorku $C_{18} H_{16} N_2 . 2HCl$.

[1]) Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Um. tom XVII.

poddaje się destylacyi w celu odpędzenia benzolu pozostałość rozpuszcza ponownie w małej ilości benzolu i wydziela w postaci chlorków przez nasycenie rozczynu chlorowodorem. Osad chlorków wygotowany z wodą amoniakalną przekrystalizowano po wysuszeniu z wyskoku. Przetwór pierwszego wydzielenia tworzył kryształki nitkowate, o p. topl. 151—157°, następny, uzyskany po stężeniu pierwotnego ługu macierzystego, wydziela się w formie kryształków blaszkowatych, topniejących w temp. 100—105°. Oddzielenie obu tych przetworów nie przedstawia szczególniejszych trudności z powodu znacznej różnicy ich rozpuszczalności w wyskoku. Surowe przetwory krystalizowano kilkakrotnie aż do ustalenia się punktów topnienia; pierwszy topniał w temp. 157°, drugi zaś w temp. 106°. Rozbiór wykazał, co następuje:

Związek o p. topl. 157°

0·2138 g. dały 0·5151 g. CO_2 i 0·084 g. H_2O
0·3057 „ „ 22·5 cm.³ N przy B = 750 t = 17°
0·2363 „ „ 0·179 gr. AgCl.
0·2864 „ „ w 16 gr. benzolu podwyż. t. wr. o 0·135°

Związek o p. topl. 106°

0·2102 g. dały 0·5108 g. CO_2 i 0·0874 g. H_2O
0·292 „ „ 21 cm.³ N przy B = 755·6 i t = 18°
0·208 „ „ 0·1841 AgCl.
0·2954 „ „ w 15 gr. benzolu podw. t. wr. o 0·15°

otrzymano przeto:

Związek o p. topl. 157°	o p. topl. 106°
C = 65·68	C = 66·27
H = 4·36	H = 4·61
N = 8·42	N = 8·25
Cl = 21·45	Cl = 21·67
M = 354	M = 350·5

Liczby te udowadniają, że oba związki mają skład ten sam jakoteż tę samą wielkość cząsteczki, że przeto wyrażają się tym samym wzorem $C_{18}H_{14}Cl_2N_2$, który wymaga:

C = 65·63
H = 4·30

$$N = 8{\cdot}53$$
$$Cl = 21{\cdot}54$$
$$M = 331.$$

Przekonano się także, że związki te nie dają się żadną miarą wzajemnie w siebie przekształcić, są przeto samoistnemi odmianami izomernemi. Z porównania wzorów tych ciał z wzorem parafenylenodwuaminu wypływa, że oba przetwory są izomernemi odmianami dwuchloroparafenylenodwuaminu i tworzą dalsze i ostatnie przetwory działania chlorowodoru na dwufenyloparazofenylen. To działanie można ująć w następującem zrównaniu:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}N.C_6H_5\\|\\N.C_6H_5\end{cases} + 6HCl =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}NH.C_6H_5.HCl\\NH.C_6H_5\ HCl\end{cases} + C_6H_2Cl_2\begin{cases}NH.C_6H_5.HCl\\NH.C_6H_5.HCl.\end{cases}$$

Łatwo też udało się wykazać, że działanie przebiega w myśl powyższego zrównania ilościowo; tak np. z 1 g. dwufenyloparazofenylenu otrzymano 0·646 g. chlorku dwufenyloparazofenylenodwuaminu zamiast 0·641 g. i 0·778 g. chlorków $C_6H_2Cl_2(NHC_6H_5.HCl)_2$ zamiast 0·779 g. Zauważono dalej, że izomerne chlorki tworzą się w równych mniej więcej ilościach.

Dwuchloroparafenyloparafenylenodwuamin $C_6H_2Cl_2(NHC_6H_5)_2$ o p. topl. 157° tworzy kryształki bezbarwne, nierozpuszalne w wodzie, trudno rozpuszczalne w gorącym wyskoku, łatwo w benzolu. Barwi się na kolor fioletowo-czerwony po zwilżeniu kwasem azotowym. Na powietrzu brunatnieje i czerwienieje z powodu utlenienia, również przybierają jego rozczyny barwę czerwoną podczas ogrzewania z tlenkiem rtęciowym. Jednakże w jednym i w drugim przypadku utlenienie odbywa się tak powoli, że nie nadaje się z tego powodu jako metoda otrzymania odpowiedniego azofenylenu $C_6H_2Cl_2(NC_6H_5)_2$. Związek ten można otrzymać natomiast za pośrednictwem przetworu nitrozowego według następstwa:

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} \rightarrow C_6H_2Cl_2\begin{cases}N(NO)C_6H_5\\N(NO)C_6H_5\end{cases} \rightarrow C_6H_2Cl_2\begin{cases}N.C_6H_6\\|\\N.C_6H_5.\end{cases}$$

Przetwór nitrozowy otrzymuje się w zwyczajny sposób t. zn. do zimnego rozczynu zasady w kwasie octowym dodaje się w odpowiednim stosunku miałko sproszkowanego azotynu sodowego lub potasowego, albo też, aby uniknąć zbyt dużych ilości kwasu octowego, w którym dwuamin bardzo mało się rozpuszcza, dodaje się do miałko potłuczonego dwuaminu nieco kwasu octowego i dorzuca azotynu w nadmiarze; dwuamin przechodzi zwolna do rozczynu a na jego miejsce wydziela się przetwór nitrozowy w postaci blaszkowatych kryształków trudno rozpuszczalnych w wodzie, wyskoku, kwasie octowym i t. d.

0·277 g. dały 35·5 cm.^{3} N przy B = 754 t. = 18

otrzymano	wzór $C_{18} H_{12} Cl_2 N_4 O_2$ wymaga
N = 14·67	N = 14·54

W celu odczepienia grup nitrozowych ogrzewa się związek nitrozowy z niewystarczającą do rozpuszczenia ilością wyskoku w łaźni wodnej. Rozczyn przybiera barwę szkarłatną, uchodzi tlenek NO, a w kolbce osadza się dwuchlorodwufenyloparazofenylen

$$C_6 H_2 Cl_2 \begin{cases} N.C_6 H_5 \\ | \\ N.C_6 H_5 \end{cases}$$

w postaci dużych dobrze wykształconych kryształków barwy ciemnoczerwonej z odbłyskiem zielonym. Nie rozpuszczają się one w wodzie, trudno w gorącym wyskoku, łatwiej w benzolu. W kwasach siarkowym, azotowym i t. d. rozpuszczają się barwiąc się na kolor purpurowo-wiśniowy.

0·1993 g. dały 0·483 g. CO_2 i 0·0718 g. H_2O
0·303 „ „ 23·5 cm.^{3} N przy B = 748 t. = 22
0·2016 „ „ 0·1768 g. Ag Cl.

otrzymano	wzór $C_6 H_2 Cl_2 \begin{cases} N.C_6 H_5 \\ \| \\ N.C_6 H_5 \end{cases}$ wymaga
C = 66·09	C = 66·04
H = 4·02	H = 3·71
N = 8·66	N = 8·58
Cl = 21·68	Cl = 21·67

Oznaczono ciężar cząsteczkowy:

0·3024 g. dały podw. temp. 0·148° C. w 16 g. benzolu

otrzymano	zamiast
M = 340	M = 329.

Ten azofenylen można przekształcić podobnie jak dwufenyloparazofenylen w odpowiedni azofenin, a to przez ogrzewanie w roczynie wyskokowym z aniliną. Dwuchloroazofenin

$$C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2\begin{cases}N.C_6H_5\\ \|\\ N.C_6H_5\end{cases}$$

tworzy kryształki ciemno-wiśniowej barwy, trudno bardzo rozpuszczalne w zwyczajnych rozczynnikach, topniejące w wysokiej temperaturze podczas równoczesnego rozkładu. Okazują one znaną a tak bardzo charakterystyczną reakcyą azofeninową, a mianowicie: w zimnym kwasie siarkowym rozpuszczają się barwiąc się na kolor brudno-fiołkowy, ten rozczyn przybiera w temp. około 300° charakterystyczną barwę niebieską, a rozcieńczony potem wodą okazuje fluorescencyą fiołkową.

Dwuchlorodwufenyloparafenylenodwuamin

$$C_6H_2Cl_2\begin{cases}NH.C_6H_5\\ |\\ NH.C_6H_5\end{cases}$$

o p. topl. 106° tworzy bezbarwne kryształki blaszkowate, łatwiej rozpuszcza się w wyskoku, niż poprzedni isomerny dwuamin, z kwasem azotowym barwi się na czerwono-fioletowo, utlenia się również w powietrzu i pod wpływem tlenku rtęciowego, chociaż powoli. Daje się przekształcić na odpowiedni azofenylen za pośrednictwem przetworu nitrozowego. Tenże otrzymuje się tak samo, jak poprzedni, i tworzy kryształki blado-żółte, dosyć łatwo rozpuszczalne w kwasie octowym.

0·4124 g. dały 53·5 cm.^{3} N przy B = 745·5 t. = 24°

otrzymano	zamiast
N = 14·25	N = 14·57.

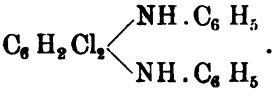
Podczas ogrzewania z wyskokiem przetwór nitrozowy przekształca się, utracając tlenek azotu, na odpowiedni azofenylen. Tenże tworzy kryształki jasno-czerwone, łatwiej rozpuszcza się w wyskoku

i innych rozczynnikach, z kwasami barwi się czerwono-fioletowo. Nie daje azofeninu podczas ogrzewania z aniliną.

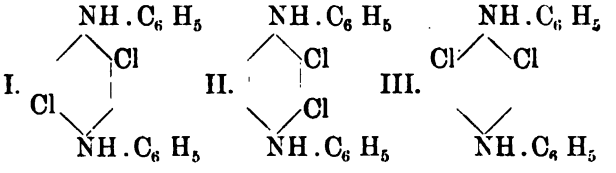
0·1816 g. dały 0·4396 g. CO_2 i 0·0696 g. H_2O

otrzymano	zamiast
C = 66·02	C = 66·04
H = 4·25	H = 3·73

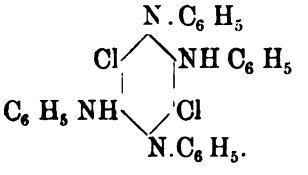
Różnica w budowie dwuchlorodwufenyloparafenylenodwuaminów może tłómaczyć się jedynie odmiennem umieszczeniem atomów chloru w cząsteczce. Może ono być rozmaite, a przedewszystkiem atomy chloru mogą się znajdować albo w rdzeniu chinonowym C_6H_4, albo też w łańcuchach bocznych NHC_6H_5. Ta ostatnia możliwość, jest zdaje się, wykluczoną, jeżeli się uwzględni podobieństwo działania chlorowodoru na azofenylen i na chinon. Jak w ostatnim przypadku tworzą się chlorohydrochinony, a więc związki z atomami chloru w rdzeniu C_6H_4, tak samo prawdopodobnie i tu będzie, a wtedy musimy przyjąć, że oba dwuchlorodwuaminy mają atomy chloru w rdzeniu C_6H_4, że przeto mają budowę odpowiadającą wzorowi:



Dwuchlorodwuaminów powyższego wzoru przewiduje teorya trzy, a to:



Pierwszy jedynie może być przekształcony w azofenin, posiada bowiem dwa wolne wodory w położeniu para. Temu warunkowi odpowiada dwuchlorodwufenyloparafenylenodwuamin o temp. topn. 157°. Odpowiedni azofenin miałby wzór:



Dwuchlorodwufenylodwuaminowi o p. topl. 106° przysługuje wzór II lub III.

Budowę obu dwuaminów możnaby stanowczo rozwiązać zapomocą utlenienia, względnie przekształcenia w odpowiednie dwuchlorochinony. Reakcyi tej jednak nie udało się uskutecznić.

Dalsze badania miały na celu wykazać zachowanie się dwuchloroazofenylenów względem chlorowodoru. Gdyby reakcya odbywała się w ten sam sposób, co z azofenylenem, oba isomerne dwuchloroazofenyleny powinnyby się przekształcić na odpowiednie czterochlorodwufenyloparafenylenodwuaminy, a to w myśl zrównania:

$$2\,C_6H_2Cl_2\begin{cases}N.C_6H_5\\ |\\ N.C_6H_5\end{cases} +$$

$$+\,6HCl = C_6H_2Cl_2\begin{cases}NH.C_6H_5\,HCl\\ NH.C_6H_5\,HCl\end{cases} + C_6Cl_4\begin{cases}NH.C_6H_5.HCl\\ NH.C_6H_5.HCl\end{cases}.$$

Przypuszczenie to okazało się prawdziwe. Chlorowodór działa na rozczyny benzolowe każdego dwuchloroazofenylenu bardzo energicznie, przyczem rozczyn czerwony przybiera barwę żółto-zieloną, wydzielając małe ilości maziastego osadu. Rozczyny te odparowano do suchości, a pozostałość maziastą ługowano gorącym wyskokiem. W jednym i drugim przypadku pozostaje ciało białe krystaliczne, trudno rozpuszczalne w wyskoku, topniejące w wysokiej temperaturze, wzoru $C_{18}H_{12}Cl_4N_2$

0·1904 g. dały 0·3834 g. CO_2 i 0·0604 g. H_2O
0·3061 „ „ 19 cm.³ N przy B = 741 t. = 23·5
0·1313 „ „ 0·1870 g. Ag Cl.

Otrzymano	wzór wymaga
C = 54·91	C = 54·27
H = 3·52	H = 3·05
N = 7·17	N = 7·06
Cl = 35·18	Cl = 35·62

Czterochlorodwufenyloparafenylenodwuamin nie utlenia się ani na powietrzu, ani pod wpływem tlenku rtęciowego, nie daje przetworu nitrozowego i z tego powodu nie można go było przekształcić w odpowiedni azofenylen.

Porównywając sposób działania chlorowodoru na chinon z jednej, anazofenylen z drugiej strony, dochodzi się do przekonania, że są one w zasadzie jednakie, ostateczne bowiem równania tych reakcyi są:

$$\text{I.}\quad \begin{cases} C_6H_4\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + 2HCl = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2Cl \\ C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2Cl = C_6H_3Cl\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + HCl \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad \begin{cases} 2C_6H_4\begin{matrix}N.C_6H_5\\|\\N.C_6H_5\end{matrix} + 4HCl = 2C_6H_4\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} + 4Cl \\ C_6H_4\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} + 4Cl = C_6H_2Cl_2\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} + 2HCl. \end{cases}$$

W obu przeto działaniach reakcya polega na redukcyi kosztem chlorowodoru i substytucyi przetworów redukcyi pod wpływem chloru in. st. nasc. Wobec tej zasadniczej zgodności można skonstruować przypuszczalnie pierwsze okresy działania chlorowodoru na azofenyleny, gdyż okresy te w reakcyi z chinonem są znane[1]). A więc jak z chinonu w pierwszym okresie powstaje chinhydron, który następnie przechodzi w hydrochinon:

$$2.C_6H_4O_2 + 2HCl = C_{12}H_{10}O_4 + Cl_2$$
$$C_{12}H_{10}O_4 + 2HCl = 2C_6H_6O_2 + Cl_2$$

tak z azofenylenu powinien sie tworzyć odpowiedni azochinhydron, który wskutek dalszego działania zamieniałby się w odpowiedni dwuamin:

$$2C_{18}H_{14}N_2 + 2HCl = C_{36}H_{30}N_4 + Cl_2$$
$$C_{36}H_{30}N_4 + 2HCl = 2C_{18}H_{16}N_2 + Cl_2,$$

który pod wpływem chloru zamienia się na dwuchloroamin i t. d. Próby podjęte w celu stwierdzenia powyższego przypuszczenia wydały wynik następujący: Do zimnego rozczynu azofenylenu dodawano benzolu nasyconego chlorowodorem w ilościach nie wystarczających do zupełnego wytrącenia rozpuszczonego azofenylenu.

[1]) Ann. d. Chem. 210.

Wydzielony osad, zebrany na sączku, przemyty benzolem i wysuszony nad kwasem siarkowym tworzy ciało niebieskie, bezpostaciowe, z wyglądu jednak dość jednolite. Z czasem zmienia ono swoją barwę, staje się brudnozielone, wydzielając chlorowodór.

W rozbiorze otrzymano:

C = 68·85 — 70·42
H = 5·89 — 6·50
N = 8·89 — 8·92
Cl = 14·64 — 15·60

Liczby te wskazują przedewszystkiem, że przetwór ten nie jest ciałem jednolitem; nie jest chlorkiem azochinhydronu, bo wzór $C_{36} H_{32} N_4 Cl_2$ wymaga:

C = 73·09
H = 5·40
N = 9·47
Cl = 12·03.

Tylko z pewnem prawdopodobieństwem możnaby przypuścić, że przetwór badany jest mieszaniną przetworów dodania jednej lub dwóch cząsteczek chlorowodoru do jednej cząsteczki azofenylenu, a więc mieszaniną związków $C_{18} H_{15} N_2 Cl$ i $C_{18} H_{16} N_2 Cl_2$, które wymagają:

$C_{18} H_{15} N_2 Cl$	$C_{18} H_{16} N_2 Cl_2$
C = 73·34	C = 65·25
H = 5·09	H = 4·84
N = 9·53	N = 8·49
Cl = 12·04	Cl = 21·42

Oznaczenie temperatury inwersyi zjawiska Joule'a i Kelvina w wodorze.

Przez

K. OLSZEWSKIEGO.

Rzecz wniesiona na posiedzeniu Wydziału matem.-przyr. dnia 2. grudnia 1901 r.

Z I. ZAKŁADU CHEMICZNEGO UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO.

W r. 1854. wykazał Kelvin wspólnie z Joule'em. że wodór podczas ekspanzyi nieodwracalnej zachowuje się odmiennie, niż wszystkie inne gazy: podczas gdy powietrze ekspandowane z wysokiego ciśnienia do ciśnienia niższego. bez wykonania pracy zewnętrznej, oziębia się proporcyonalnie do różnicy ciśnień, wodór przeciwnie — w tych warunkach ogrzewa się. Jak wiadomo, to zjawisko Kelvina i Joule'a zostało zastosowane przez Hampsona i Lindego do produkcyi skroplonego powietrza w wielkich ilościach; co się tyczy skroplenia wodoru, z góry można było przypuszczać na podstawie tego zjawiska. że przyrządy Hampsona i Lindego nie dadzą się wprost do tego celu zastosować; próby wykonane w tej mierze potwierdziły rzeczywiście to przypuszczenie. Nie ulegało jednak prawie wątpliwości, że przyrząd Lindego, a w szczególności Hampsona, w razie odpowiedniej modyfikacyi mógłby posłużyć do skroplenia i tego gazu; chodziło tylko o to, ażeby przez odpowiednie oziębienie gazu, doprowadzanego do przyrządu, zniżyć jego temperaturę jeszcze przed ekspanzyą poniżej temperatury zwrotnej zjawiska Kelvina i Joule'a, poczem już wodór sam oziębiałby się w dalszym ciągu aż do skroplenia.

I rzeczywiście: aparaty, zbudowane naprzód przez Dewara, a potem przez Traversa, na tej zasadzie, doprowadziły do skroplenia tego gazu. Uczeni ci używali do oziębienia wodoru, ciekłego powietrza, wrzącego pod zmniejszonem ciśnieniem, ziębiąc tym sposobem aparat do temperatury około — 200°. Doświadczenia te nasuwają pytanie, czy tak nizkie ziębienie wodoru jest koniecznym warunkiem jego skroplenia się podczas ekspanzyi nieodwracalnej, czy też wystarczyłoby może ziębienie nie tak energiczne.

Na to pytanie możnaby odpowiedzieć z góry, nie potrzebując przeprowadzać seryi doświadczeń w różnych temperaturach, gdyby była wiadoma temperatura inwersyi zjawiska Kelvina w wodorze.

Temperatura ta nie została dotąd doświadczalnie oznaczona; teoretycznie obliczył ją Witkowski [1]) w dwojaki sposób: raz opierając się na przypuszczeniu zgodności termodynamicznej temperatur inwersyi w wodorze i w powietrzu, przyczem otrzymał temperaturę około — 46°; drugi raz, opierając się na empirycznym wzorze Rose-Innesa [2]). Badacz ten podał następujący wzór empiryczny na efekt ziębienia się gazu podczas zjawiska Kelvina:

$$e = \frac{\alpha}{T} - \beta$$

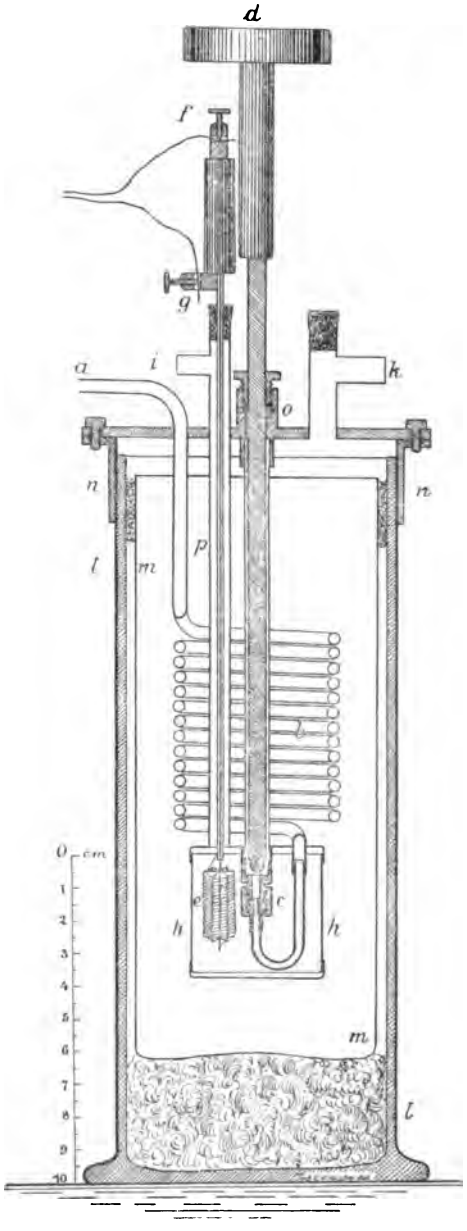
gdzie α i β, obliczone na podstawie danych doświadczalnych Joule'a i Kelvina, wynoszą w wodorze 64·1. względnie 0·331. Przypuszczając efekt ziębienia się e równy zeru, otrzymamy oczywiście temperaturę inwersyi, która w tym razie wyniesie 193·7° abs., to jest — 79·3°C. Wobec znacznej różnicy liczb, obliczonych tymi dwoma sposobami, było rzeczą pożądaną oznaczyć tę temperaturę na drodze doświadczalnej.

Opis przyrządu.

Wodór, używany w tych doświadczeniach, otrzymywany był działaniem zwykłego cynku handlowego na czysty kwas siarkowy; gaz wywiązywany przeprowadzony był, w celu oczyszczenia, przez opłóczki, zawierające roztwór wodorotlenku sodowego i nadmanganianu potasowego, oraz przez wieżę, napełnioną pumeksem, napojo-

[1]) Rozpr. Ak., W. M. P., t. XXXV, str. 247. i nast., 1898.
[2]) Phil. Magaz., XLV, 228, 1898.

nym rozczynem chlorku rtęciowego; stamtąd przechodził do dużego gazometru cynkowego, o pojemności 1200 litrów, skąd następnie za pomocą kompressora systemu Whiteheada był wtłaczany do flaszki stalowej, o pojemności 13 litrów, pod ciśnieniem dochodzącem do 180 atmosfer. Wewnątrz tej flaszki znajdowała się długa rura, utworzona z siatki drucianej, wypełniona laseczkami wodorotlenku potasowego. Podczas otrzymywania wodoru i napełniania nim flaszek stalowych, starano się ile możności usunąć ze wszystkich przyrządów i naczyń powietrze atmosferyczne; wodór ten można zatem uważać za czysty, o ile wobec takiego otrzymywania gazu na większą skalę można uniknąć małych zanieczyszczeń powietrzem.



Główna część przyrządu, używanego do tych doświadczeń, przedstawiona jest na załączonej figurze. Flaszka stalowa, powyżej opisana, zawierająca wodór pod ciśnieniem, połączona jest, zapomocą rozgałęziającej się rurki miedzianej, z manometrem metalowym, jakoteż z rurką miedzianą *a*, zwiniętą w dalszym ciągu w wężownicę *b*, i zakończoną wentylem ekspanzyjnym *c*; wentyl ten jest uszczelniony w pokrywie *n n* zapomocą azbestu i muterki *o*. Rączka *d* służy do otwierania wentyla

ekspanzyjnego, przyczem wodór rozpręża się do ciśnienia zwyczajnego wewnątrz puszki blaszanej *hh*, której ściany wewnętrzne powleczone są irchą, a następnie uchodzi na zewnątrz przez rurkę *pi*. W tejże puszce znajduje się termometr oporowy *e*, dokładniej opisany w mojej pracy o oznaczeniu temperatury krytycznej i temperatury wrzenia wodoru [1]); klubki *f* i *g* służą do połączenia termometru z mostkiem Wheatstone'a opornicy. Przyrząd ten wkitowany jest zapomocą oprawki metalowej *nn*, na cylinder szklany grubościenny *ll*, w którego wnętrzu znajduje się kubek szklany cienkościenny *mm*, służący do przyjęcia środka oziębiającego.

Jako środki oziębiające były używane: powietrze ciekłe, etylen ciekły, oraz mieszanina stałego bezwodnika węglowego i eteru. Powietrze lub etylen dolewane były przez górny otwór rurki *k*, mającej kształt litery T; skroplone gazy zbierały się w naczyniu *mm*, aż powyżej wężownicy *b*. Otwór *k* służył do ujścia pary środka oziębiającego, lub też, po zatkaniu szczelnem górnego otworu, do połączenia wnętrza aparatu z pompą ssącą, celem obniżenia ciśnienia i temperatury. W doświadczeniach z bezwodnikiem węglowym nasypywano go do przyrządu przed zamknięciem pokrywy *nn*. Do mierzenia ciśnienia zmniejszonego służył manometr rtęciowy, nie uwidoczniony na rysunku, połączony również z rurką *k*.

Opis doświadczeń.

W doświadczeniach z powietrzem temperatura początkowa wynosiła około — 190°; ciśnienie wodoru przed ekspanzyą wynosiło około 170 atmosfer. Ekspanzya odbywała się powoli i trwała około 4—5 sekund. Ziębienie było wybitne; wychylenie galwanometru wynosiło około 200 mm na skali. Wobec tego należało użyć środka mniej ziębiącego, do którego to celu nadawał się ciekły etylen. Pod czas użycia etylenu ciekłego temperatura początkowa wynosiła około — 103°, ciśnienie początkowe około 150 atmosfer. Podczas ekspanzyi temperatura obniżała się również, jednak w daleko mniejszym stopniu, niż w razie użycia ciekłego powietrza: wychylenie galwanometru wynosiło około 30 mm na skali. Temperatura wrzenia etylenu okazała się zatem za nizką, a ponieważ do otrzymania temperatur wyższych ten gaz się nie nadaje, przeto w trzeciej seryi

[1]) Rozpr. Ak., W. M.-P., XXIX, 404; 1895.

doświadczeń użyto mieszaniny stałego bezwodnika węglowego i eteru jako środka oziębiającego. Temperatura początkowa wynosiła — 78°, ciśnienie początkowe około 117 atmosfer. W tej trzeciej seryi doświadczeń wykonano 25 ekspanzyj, podczas których ciśnienie we flaszce stalowej spadło ze 117 atm. na 110 atm., to jest ciśnienie wodoru zmniejszało się w ciągu ekspanzyi w przybliżeniu o ćwierć atmosfery, czyli ilość ekspandowanego na jeden raz wodoru wynosiła około $3^1/_4$ litra. Zwracano na to uwagę z powodu, że w niektórych poprzednich doświadczeniach, nieuwzględnionych tutaj, w których ciśnienie spadało o kilka atmosfer podczas jednej ekspanzyi, oziębienie było daleko silniejsze; w doświadczeniach tych, oprócz dużej flaszki, była włączona i mniejsza, o pojemności 0·6 litra, służąca jako rezerwoar na wodór do jednego tylko rozprężenia. W tych kilku doświadczeniach, oprócz oziębiania się wodoru wskutek rozprężania nieodwracalnego, występuje równocześnie oziębianie się wskutek wykonania pracy przez gaz rozprężany.

W temperaturze — 78° wodór ekspandowany ogrzewał się nieznacznie, powodując wychylenie się galwanometru, w przeciwnym kierunku niż poprzednio, o mniej więcej 3 mm. Podczas powolnego pompowania i obniżania temperatury, wychylenia podczas następnych ekspanzyj stawały się coraz mniej widoczne, aż wreszcie w temperaturze — 80·5° nie zauważono żadnego wychylenia galwanometru. Wobec dalszego obniżania temperatury wodór ziębił się znowu, i w temperaturze — 83° powodował wychylenie się galwanometru w drugą stroną o 5 mm.

Wnioski.

Z doświadczeń powyższych wynika zatem, że temperatura zwrotna zjawiska Kelvina w wodorze wynosi — 80·5°. Liczba ta zgadza się dostatecznie z liczbą obliczoną przez Witkowskiego z podanego powyżej wzoru Rose-Innesa. Zgodność ta otrzymanego rezultatu z liczbą Witkowskiego (— 79·3°), zachęca do obliczenia temperatury krytycznej wodoru, na podstawie prawa zgodności termodynamicznej, oraz liczby, otrzymanej przez Witkowskiego z wzoru Rose-Innesa na temperaturę inwersyi powietrza. Przyjąwszy temperaturę krytyczną powietrza równą 133° abs. (= — 140°C), temperaturę inwersyjną powietrza równą 633° abs. (= + 360°C) i wreszcie temperaturę inwersyi wodoru 192·5° abs. (= — 80·5°C), otrzy-

mujemy jako temperaturę krytyczną wodoru 40·4° abs., to jest — 232·6°C. Temperatura ta różni się tylko o 1·9° od znalezionej doświadczalnie [1]) temperatury krytycznej wodoru — 234·5°.

Na podstawie powyższych doświadczeń można zatem wnosić, że do skroplenia wodoru na zasadzie zjawiska Kelvina nie jest bezwarunkowo konieczne oziębienie go przed ekspanzyą do temperatury — 200°, ale, że przy bardzo dobrej izolacyi cieplnej mogłaby wystarczyć temperatura około — 100°, którą łatwo osiągnąć przez użycie stałego bezwodnika węglowego i eteru; nie ulega jednak wątpliwości, że silniejsze ziębienie zapomocą powietrza ciekłego ułatwia i przyśpiesza skroplenie wodoru.

[1]) Rozpr. Ak., W. M.-P., XXIX, 410, 1895.

O dyssocyacyi wodzianu i alkoholanu chloralu w roztworach.

Przez

L. BRUNERA.

Wniesione na posiedzeniu Wydziału matem.-przyrodn. dnia 2. grudnia 1901. r.; ref. czł. Bandrowski.

Z II. PRACOWNI CHEMICZNEJ UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO.

Ze zjawisk dyssocyacyi w roztworach najlepiej poznane są przypadki dyssocyacyi elektrolitycznej. a wśród nieelektrolitów przypadki polimeryzacyi: tworzenia pod wpływem rozczynnika cząsteczek większych od najprostszego cząsteczkowego wzoru. Te ostatnie badania ważne ze względu na praktyczne wskazówki do oznaczania ciężarów molekularnych przeprowadzili na wielką skalę E. Beckmann [1]), Eykman [2]), oraz Auwers [3]). Natomiast stosunkowo bardzo nieliczne są doświadczenia przypadków nieelektrolitycznej dyssocyacyi w roztworach. gdy ciało zdyssocyowane rozpadać się ma na dwie cząsteczki, jakościowo różne. Podobne przypadki byłyby więc zupełnie analogiczne do przypadków nieprawidłowych gęstości pary, której ulegają np. ciała PCl_5, $C_5H_{11}Br$, $CCl_3.CH(OH)_2$ i t. d. Z tych wszystkich przykładów do badania w roztworach ze wszech miar najlepiej nadaje się wodzian i alkoholan chloralu. Beckmann w swej obszernej pracy [4]) ubocznie tylko potrącił o ten przedmiot i wykonał kilka oznaczeń kryoskopowych z temi ciałami, a mianowicie w rozczynach benzolowym, octowym i wodnym. Rozczyny benzolowe nie wykazywały dyssocyacyi, w kwasie octowym nato-

[1]) Zeitsch. Physik. Chemie 2,715; 6,437.

[2]) Zeitsch. Physik. Chemie 4,497.

[3]) Zeitsch. Physik. Chemie 12 et sequentes passim.

[4]) Zeitsch. Physik. Chemie 2,715.

miast wodzian chloralu był znacznie zdyssocyowany, jak to wskazywała zwiększona znacznie depresya cząsteczkowa; w rozczynie wodnym alkoholan chloralu wykazywał oczywiście prawie zupełną dyssocyacyą, która jest jednak wynikiem chemicznego działania wody na to ciało według wzoru

$$CCl_3.CHO.C_2H_5OH + H_2O = CCl_3CH(OH)_2 + C_2H_5OH,$$

co podwaja liczbę rozpuszczonych cząsteczek.

Z innych przykładów tej dziedziny znajdujemy jeszcze w rozprawie Eykmana (l. cit.) wskazówkę, tyczącą się dyssocyacyi kwasu peraoksybenzoesowego p. ($C_6H_4OHCOOH.H_2O$) w para-toluidynie na kwas p. oksybenzoesowy i wodę. Istotnie H_2O w para-toluidynie daje depresyę $= 34$, a kwas para-oksybenzoesowy bezwodny depresyę $= 40$; wodzian zaś kwasu para-oksybenzoesowego — depresyę $= 75$, co wskazuje na kompletną dyssocyacyę. Dyssocyacya ta mogła być jednak wywołana przez reakcyę chemiczną między stopioną masą para-toluidyny a kwasem oksybenzoesowym, co prowadzić może do utworzenia odpowiedniej soli.

W pracy niniejszej postanowiłem zbadać zachowanie się wodzianu i alkoholanu chloralu w całym szeregu rozczynników, aby przekonać się, które z nich mają skłonność do wywoływania dyssocyacyi. Metodą stosowną do tego jest tu oczywiście oznaczanie depresyi cząsteczkowej na drodze kryoskopowej lub ebullioskopowej. Używałem w tym celu powszechnie znanych, zwykłych przyrządów Beckmanna. Ze względu na lotność wodzianu chloralu (p. wrz. $= 98^0$) i alkoholanu chloralu (p. wrz. $= 114^0$) należało się ograniczyć w wyborze rozczynników do takich, których punkty wrzenia lub krzepnienia nie zbyt zbliżają się do tej granicy.

W niżej zestawionych tablicach podaję wyniki doświadczeń. W tablicach tych pod rubryką *gr* podana jest ilość rozpuszczonego ciała w gramach, w rubryce n — liczba cząsteczek tego ciała, znajdująca się w 100 gr. rozczynnika, obliczona według wzoru $n = \frac{100\,g}{m.\,G}$ gdzie g oznacza rozpuszczoną ilość badanego ciała, m — jego ciężar cząsteczkowy, a G — użyty ciężar rozczynnika; w rubryce Δt — depresya odczytana na beckmannowskim termometrze, w rubryce E wreszcie — depresya cząsteczkowa, obliczona według wzoru $E = \frac{\Delta t}{n}$.

Doświadczenie ebullioskowe.

TABLICA I.

Rozczynnik: **eter etylowy** [1]).

$C_6H_4Br_2 = 236$

$G = 16{\cdot}11$ gr. $t_0 = 3{\cdot}595^0$ (p. wrz. czystego eteru)

gr.	*n*	Δt	*E*
0·3155	0·00830	0·185	22·3
0·6415	0·01687	0·405	22·0
1·5263	0·04014	0·835	20·8
1·9864	0·05227	1·107	21·2
2·4604	0·06475	1·335	20·6
			21·4

$CCl_3.CH(OH)_2 = 165{\cdot}5$

$G = 17{\cdot}62$ gr. $t_0 = 3{\cdot}640^0$

0·1890	0·00647	0·140	21·5
0·4413	0·0151	0·350	23·2
0·8388	0·0287	0·620	21·6
1·3808	0·0473	0·990	20·9
1·6709	0·0572	1·195	20·9

$CCl_3.CHO.C_2H_5OH = 193{\cdot}5$

$G = 18{\cdot}26$ gr. $t_0 = 3{\cdot}420^0$

0·4368	0·01237	0·270	21·8
0·8866	0·0251	0·522	20·1
1·5128	0·0428	0·885	20·6

TABLICA II.

Rozczynnik: **aceton** (otrzymany z dwusiarczynu): *E* norm. = 16·7 [2])

$CCl_3.CH(OH)_2 = 165{\cdot}5$

$G = 15{\cdot}50$ gr. $t_0 = 0{\cdot}028^0$

0·4515	0·0176	0·310	17·6
1·0140	0·0394	0·697	17·6
1·5890	0·0619	1·002	16·2

[1]) Odwodniony i frakcyonowany z nad sodu.

[2]) p. Beckmann. Zeitsch. Physik. Chem. 6,487.

$CCl_3.CHO.C_2H_5OH = 193{\cdot}5$

$G = 17{\cdot}42$ $t_0 = 0{\cdot}110^0$

gr.	*n*	Δt	*E*
0·4060	0·01207	0·198	16·4
0·9550	0·0284	0·465	16·4

TABLICA III.

Rozczynnik: **jodek metylu**

$C_6H_4Br_2 = 236$

$G = 45{\cdot}71$ $t_0 = 0{\cdot}840^0$

0·4844	0·00449	0·184	41·0
1·0611	0·00984	0·412	41·8
1·5598	0·01446	0·612	42·3

przeciętnie: **41·7**

$CCl_3.CHO.C_2H_5OH = 193{\cdot}5$

$G = 48{\cdot}50$ $t_0 = 1{\cdot}280^0$

0·6688	0·00713	0·230	32·3
1·3388	0·0143	0·465	32·5
1·6593	0·0176	0·615	34·8
2·4523	0·02605	0·890	34·4
3·1887	0·0339	1·175	34·7

TABLICA IV.

Rozczynnik: **bromek etylu**

$C_6H_4Br_2 = 236$

$G = 29{\cdot}18$ $t_0 = 1{\cdot}370^0$

0·5506	0·00800	0·280	35·0
0·9352	0·0136	0·470	34·6
1·2100	0·0176	1·992	35·3

przeciętnie: **35.0**

$CCl_3.CHO.C_2H_5OH = 193{\cdot}5$

$G = 29{\cdot}52$ $t_0 = 1{\cdot}00$

0·5387	0·00943	0·282	30·0
1·1110	0·01945	0·600	30·8
1·6795	0·0294	0·890	30·3

TABLICA V.

Rozczynnik: **dwusiarczek węgla.** $E = 23{\cdot}7$

$CCl_3.CHO.C_2H_5OH = 193{\cdot}5$

$G = 31{\cdot}55$ $\quad t_0 = 0{\cdot}020^0$

gr.	*n*	Δt	*E*
1·6025	0·0263	0·275	10·5
2·3225	0·0381	0·382	10·1

W CH_3J, C_2H_5Br, Cs_2 i $CHCl_3$ ebullioskopowanie wodzianu chloralu przeprowadzić się nie daje, gdyż przebieg jego jest nienormalny i odbywa się w sposób następujący. Jeżeli np. do wrzącego w aparacie Beckmana chloroformu (33·5 gr. $CHCl_3$ $t_0 = 3^0340$) dodamy porcyę wodzianu chloralu (0·453 gr. $CCl_3.CH(OH)_2$) to temperatura mimo bezustannego wrzenia po 10 minutach spada do $3{\cdot}00^0$, po 15 min. — do $2{\cdot}88^0$, poczem zwolna się podnosi: po 18 min. wynosi $2{\cdot}93^0$, po 30 min. — $3{\cdot}25^0$, po 40 min. — $3{\cdot}53^0$, wreszcie po 50 minutach dochodzi $3{\cdot}61^0$, ale i wtedy nie ustawia się ze zwykłą dokładnością, ale waha się do $0{\cdot}05^0$. W ponownem doświadczeniu z tym samym rozpuszczalnikiem, gdy dodana porcya wynosiła 1·209 gr. wodzianu chloralu, temperatura spadła do $3{\cdot}05^0$, na której się nieco utrzymywała, poczem bardzo wolno się wznosić poczęła i doszła do $3{\cdot}96^0$. Na bocznej rurce i w górze naczyńka skropliło się nieco wody. Obliczywszy według najwyższych temperatur depresyę, otrzymujemy 1) $E = 33{\cdot}1, E = 28{\cdot}6$, a więc mniej, niż normalna stała chloroformu $= 36{\cdot}6$. Taki sam jest przebieg doświadczenia w pozostałych rozczynnikach.

Przyczyna tego zjawiska uniemożliwiającego w tym przypadku ebullioskopowanie jest następująca. Wodzian chloralu w roztworze musi być choćby w niezmiernie małym stopniu zdyssocyowany na chloral bezwodny i wodę; jeżeli ilość istniejącej wskutek dyssocyacyi wody przekroczy jej nizką granicę rozpuszczalności w $CHCl_3$, CH_3J, C_2H_5Br, to woda ta wystąpi jako druga faza ciekła, składająca się z wodnego roztworu użytych rozpuszczalników i chloralu, który stosownie do współczynników rozdziału rozdzielić się musi między fazę chloroformową np. a fazę wodną. Ta faza wodna ze swą prężnością parcyalną składa się na ogólną prężność wrzenia, co spowodować musi obniżenie temperatury wrzenia, i dopóki faza wodna utrzymuje się ze swym niezmiennym składem, otrzymujemy

mniej więcej stałą najniższą dolną temperaturę wrzenia (w I-em doświadcz. — 2·88°; w II-em dośw. — 3·05°). Wskutek niewielkiej ilości fazy wodnej, faza ta podczas długiego trwania doświadczenia odparowuje, pociągając za sobą i część pary chloralu; wskutek tego temperatura zaczyna się wznosić, jak zawsze przy ebullioskopowaniu, ale nie może dojść do wysokości obliczonej z ciężaru cząsteczkowego wodzianu chloralu i jego ilości, gdyż część chloralu przez parę wodną została uniesiona. Słuszność tego tłómaczenia potwierdziłem doświadczalnie: we wrzącym C_2H_5Br ($t^0 = 2{\cdot}050^0$) rozpuściłem bezwodny chloral, wskutek czego temperatura podniosła się do 2·420° i ustawiła się trwale, po przylaniu 2 kropel wody na pałeczce szklanej temperatura wrzącej cieczy po 6 minutach spadła do 1·90°, po 15 minut. — do 1·72°, a po godzinie podniosła się z powrotem aż do 2·36°, czyli mniej niż poprzednio i koło tej granicy chwiać się poczęła. Poprzednio opisany przebieg ebullioskopii został w ten sposób odtworzony.

Doświadczenia kryoskopowe.

TABLICA VI.

Rozczynnik: **nitrobenzol.** $E = 67$ [1])

$CCl_3.CHO = 147{\cdot}5$

$G = 22{\cdot}09$ gr. $t_0 = 1{\cdot}950^0$ T_0 (temperatura kąpieli zewnętrznej) $= 0^0$ (śnieg)

gr.	*n*	Δt	*E*
0·5040	0·0155	0·950	61·3
1·1968	0·0367	2·210	60·2

$CCl_3.CH(OH)_2 = 165{\cdot}5$

$G = 18{\cdot}83$ gr. $t_0 = 1{\cdot}950$

0·3065	0·00984	0·610	62·0
0·6800	0·0218	1·170	53·7
0·8320	0·0267	1·460	54·8

[1]) Ampola e Rimatori. Sul comportamento della nitrobenzene etc. Rendicontii dell' Academia dei Lincei. Vol. IV. 2 Sem. Ser. 5. fascicolo 11°.

$CCl_3.CHO.C_2H_5OH = 193{\cdot}5$

$G = 21{\cdot}07$ gr. $t_0 = 1{\cdot}950^0$

gr.	*n*	Δt	*E*
0·1595	0·00391	0·263	67·1
0·3240	0·00795	0·530	66·7
0·5695	0·01397	0·915	65·4

TABLICA VII.

Rozczynnik: **p. toluidyna.** $E = 51$ [1])

$CCl_3.CHO = 147{\cdot}5$

$G = 19{\cdot}18$ gr.		$t_0 = 3{\cdot}082^0$	$T_0 = 42^0$
0·4584	0·0162	0·827	51·0
0·6834	0 0242	1·242	51·3
1·2820	0·0453	2·387	52·7

$CCl_3.CH(OH)_2 = 165{\cdot}5$

$G = 18{\cdot}59$ gr.		$t_0 = 3{\cdot}082^0$	$T_0 = 42^0$
0·3350	0·0109	0·560	51·4
0·6005	0·0195	0·980	50·2

$CCl_3.CHO.C_2H_5OH = 193{\cdot}5$

$G = 17{\cdot}19$ gr.		$t_0 = 3{\cdot}082^0$	$T_0 = 42^0$
0·2395	0·00721	0·415	57·5
0·4785	0·0144	0·845	58·7
0·8650	0·0260	1·530	58·9

Z przytoczonych wyżej tablic wynika, że żaden ze zbadanych rozczynników nie wywołuje dostrzegalnej dyssocyacyi wodzianu lub alkoholanu chloralu z wyjątkiem jedynie może p. toluidyny względem tego ostatniego. I tu jednak dyssocyacya jest tylko obecna w niewielkim stosunkowo stopniu. Natomiast w nitrobenzolu, chloral i wodzian

[1]) Eykman. Zeitsch. Physik. Chemie 4,497.

chloralu wykazują assocyacyą, również jak alkoholan chloralu w jodku metylu, bromku etylu i dwusiarczku węgla. Jedynie więc dawniej zbadany przez Beckmanna kwas octowy znacznie dyssocyuje wodzian chloralu na jego składniki.

Wodzian chloralu jako rozczynnik. Jak wiadomo wodzian chloralu w stanie pary częściowo zdyssocyowany jest na chloral bezwodny i wodę. Z tego względu wydawało mi się interesującem zbadać, jak zachowywać się będzie jako rozczynnik ebullioskopowy, a mianowicie, czy zachodzić tu będzie również wzór van't Hoffa $E = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$. CT — temperatura absolutna wrzenia. W — ciepło lotności [1]). Że tak być winno istotnie, to wynika już z tego, że przy wyprowadzaniu tego wzoru nie czynimy żadnych specyalnych założeń co do składu chemicznego fazy gazowej, znajdującej się w równowadze z fazą ciekłą. Pewna komplikacya pochodzić jednak może stąd, że w szeregu pomiarów ebullioskopowych temperatura wrzenia wzrasta, a wraz z podwyższeniem temperatury zmieniać się musi stopień dyssocyacyi pary wodzianu chloralu.

W wodzianie chloralu rozpuszczają się łatwo różne węglowodory, np. naftalina, trójfenylometan, dwubenzyl, oraz chlorowcopochodne tych ciał np. dwubromobenzol. Z temi więc ciałami wykonałem doświadczenia. Chcąc otrzymywać od razu odpowiednie wyniki, należy wodzian chloralu dla oznaczenia t_0 przez czas dłuższy, około 30 min., utrzymywać w temperaturze wrzenia i tę samą ostrożność zachować po wrzuceniu każdej porcyi ciała rozpuszczanego. Inaczej otrzymuje się początkowo liczby znacznie zbyt wielkie, które stale maleją: tak np. pewnym szeregu doświadczeń z trójfenylometanem otrzymano:

n	E
0·00545	27·5
0·0118	26·6
0·0172	24·7
0·0230	22·3

[1]) Przykład podobny dla ciała topiącego się z rozkładem (kryoskopia $Na_2SO_4.10H_2O$) opracował na zlecenie van't Hoffa Löwenherz (Z. Phys. Chemie 18, 70) i znalazł, że wzór v. Hoffa pozostaje tu w pełnej sile.

Widoczna więc, iż dyssocyacya pary wodzianu chloralu nie jest natychmiastowa i wymaga pewnego czasu aż do ustalenia się ostatecznego stanu równowagi.

TABLICA VIII.

Rozczynnik: **wodzian chloralu**

$C_6H_4Br_2 = 236$

G = 29·20 p.		$t_0 = 0·040^0$	
gr.	*n*	Δt	*E*
0·7160	0·0104	0·245	23·6
1·1410	0·0165	0·340	20·6
1·4991	0·0217	0·430	20·0
		przeciętnie	21·4

$C_{10}H_8 = 128$

G = 28·50 gr.		$t_0 = 0·020^0$	
0·5660	0·0155	0·365°	23·6
0·8100	0·0222	0·455	20·5
1·0390	0·0285	0·605	21·2
1·4840	0·0407	0·825	20·3
		przeciętnie	21·4

Obliczając według znanego wzoru van't Hoffa $W = \frac{0·02T^2}{E}$ ciepło lotności wodzianu chloralu otrzymamy: $W = \frac{0·02.371^2}{21·4} = 128·8$ cal., podczas gdy kalorymetrycznie Berthelot[1]) znajduje 132·4 cal. Zgodność jest zupełnie zadawalająca, zwłaszcza jeśli uwzględnimy, że ciepło lotności wodzianu chloralu szybko wzrastać musi wraz z temperaturą — co się objawia w systematycznym spadku wielkości E —, gdyż z podwyższeniem temperatury wzmaga się dyssocyacya w fazie gazowej. Dyssocyacya fazy gazowej nie przeszkadza więc użyciu ciała za rozczynnik ebullioskopowy i wzór van't Hoffa, zgodnie z wymaganiami teoryi, i do tego przypadku stosować się może.

[1]) Ann. de Chim. et de Physique 5, XII. 536.

Wodzian chloralu w kryoskopii. Berthelot spostrzegł był interesujące zjawisko, że wodzian chloralu stopiony po zakrzepnięciu nie natychmiast oddaje swe ciepło krzepnienia, lecz przeciwnie przez czas dłuższy nie powraca do swego pierwotnego stanu [1]). Że zaś, jak wiadomo, depresya kryoskopowa jest odwrotnie proporcyonalna do ciepła krzepnienia, wydawało mi się interesującem zbadać, jak zachowywać się będzie wodzian chloralu podczas kryoskopowania. Nie udało mi się dotąd otrzymać ostatecznych wyników. Już po bardzo słabem przechłodzeniu wodzian chloralu krzepnie w całej masie natychmiastowo, co czyni oczywiście dokładne oznaczenie temperatury krzepnienia niemożliwem. Przyczyna takiego krzepnienia leży oczywiście w tem, że wodzian chloralu krzepnąc, wydziela w pierwszej chwili bardzo drobną tylko część ciepła krzepnienia a to nie wystarcza, aby podnieść temperaturę pozostałej przechłodzonej cieczy aż do punktu krzepnienia. Stąd też ścisłe oznaczenie punktu krzepnienia nawet czystego wodzianu chloralu jest dla zwykłych metod kryoskopowych rzeczą bardzo trudną. Zdaje się również, że na krzepnienie wodzianu chloralu, jak wogóle na wszystkie zjawiska histerezy, wpływa bardzo silnie sposób, w jaki poprzednio układ był traktowany, a więc temperatura i czas topienia, szybkość ochładzania i t. d. Badania kalorymetryczne nad tym przedmiotem spodziewam się wkrótce podać do wiadomości.

Rezultaty:

1) Dostrzegalny rozkład wodzianu chloralu w roztworach na chloral bezwodny i wodę zachodzi tylko w rozczynach kwasu octowego. Że jednak i w innych rozczynnikach częściowa, acz nie-

[1]) Nie posiadamy dotąd tłómaczenia tego zjawiska. W ostatnich czasach W. J. Pope (Journal Chem. Soc. 75, 455) przyczynę jego dostrzeda chciał w tem, że wodzian chloralu krzepnąc, krystalizuje się w przejściowej modyfikacyi, która zwolna zamienia się na stateczną. Tłómaczenie to w każdym razie jest niewystarczające, gdyż wodzian bromalu pod względem kalorymetrycznym zachowuje się tak samo, jak wodzian chloralu (L. Bruner. Comptes Rendus 120, 17), a jednak według Pope'a dimorfizmu nie wykazuje. Wobec tego, że np. ani mentol, ani tymol, mimo półmiękkiego stanu po zakrzepnieniu, takiej histerezy nie wykazują, przypuszczałbym, że jej przyczyna leży w częściowym rozkładzie ciekłego wodzianu chloralu i bromalu na chloral i wodę. Oznaczenie ciężarów cząsteczkowych tych ciał w stanie ciekłym mogłoby rzucić światło na tę interesującą sprawę.

zmiernie słaba dyssocyacya istnieć musi, wynika to z opisanego nienormalnego przebiegu ebullioskopowania tego ciała w rozczynnikach takich, jak $CHCl_3$ i inne, mało tylko rozpuszczające w sobie wodę.

2) Wzór van't Hoffa $E=\frac{0{\cdot}02T^2}{W}$ stosować się może i do tego przypadku, gdy para rozczynnika ulega dyssocyacyi, jak się to dzieje u wodzianu chloralu.

Przyczynek do teoryi pewnego równania fizyki matematycznej.

Napisał

S. Zaremba.

Rzecz wniesiona na posiedz. mat.-przyr. d. 2. grudnia 1901. r.; ref. czł. W. Natanson.

Nr. 1. Współczesne badania w dziedzinie fizyki matematycznej coraz częściej uwydatniają znaczenie równania o pochodnych cząstkowych:

$$(1.) \qquad g_2 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + g_1 \frac{\partial v}{\partial t} + g_0 v + \triangle v = -4\pi f(x, y, z, t)\ ^1),$$

gdzie oznaczono: przez g_0, g_1 i g_2 liczby stałe i rzeczywiste, przez symbol $\triangle v$ działanie określone równaniem:

$$\triangle v = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}$$

a przez $f(x, y, z, t)$ funkcyę rzeczywistą daną, określoną dla wszystkich wartości zmiennej t, należących do pewnego przedziału (a, b) i dla wszystkich położeń punktu (x, y, z) w pewnej dziedzinie (D) ograniczonej zamkniętą powierzchnią (S).

---

[1]) Poincare, w dziele swojem „*Électricité et Optique*, 2-e édition" rozważał specyalny przypadek, w którym mamy $g_0 = g_1 = 0$. Duhem, w pięknej rozprawie „Sur une généralisation du théorème de Clebsch", *Journal de Liouville*, 1900, uważał równanie, którego lewa strona jest znacznie ogólniejsza od lewej strony równania (1), ale, pod względem funkcyi $f(x, y, z, t)$, Duhem uczynił założenie bardzo specyalne, zawierające się w równości $\triangle f = 0$.

W niniejszej rozprawie zamierzamy okazać, że w razie pewnych, bardzo ogólnych założeń, istnieje funkcya v, ciągła wraz ze swojemi pochodnemi rzędu pierwszego w całej przestrzeni i dla wszystkich wartości, należących do przedziału (a, b), zmiennej t, spełniająca w każdym punkcie położonym wewnątrz dziedziny (D) równanie (1) i czyniąca zadość w każdym punkcie przestrzeni zewnętrznej równaniu

$$g_2 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + g_1 \frac{\partial v}{\partial t} + g_0 v + \Delta v = 0. \tag{2.}$$

Funkcya, której istnienie mamy okazać, pozwala sprowadzić całkowanie równania (1) w danych warunkach granicznych do wyznaczania stosownej całki równania kształtu (2). Przeto uważana funkcya odgrywa względem równań (1) i (2) rolę zupełnie analogiczną do roli potencyału masy, wypełniającej pewien obszar, w teoryi równań Poissona i Laplacea.

Założymy, jak to się zawsze robi, że powierzchnia (S), ograniczająca dziedzinę (D), może nie posiadać oznaczonej płaszczyzny stycznej tylko w punktach odzielnych albo w punktach tworzących oddzielne linie, ale jest taką, aby mogła być mowa o jej polu i o objętości przez nią ograniczonej. Pod względem zaś funkcyi $f(x, y, z, t)$ przypuścimy, że pochodne cząstkowe

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}, \quad \frac{\partial^3 f}{\partial t^2 \partial x}, \quad \frac{\partial^3 f}{\partial t^2 \partial y} \quad \text{i} \quad \frac{\partial^3 f}{\partial t^2 \partial z} \tag{3.}$$

istnieją, że są funkcyami ciągłemi w całej rozciągłości dziedziny (D) i podziału (a, b), nie wykluczając nawet punktów granicznych, i że, nareszcie, każda z funkcyj (3), uważana jako funkcya zmiennej t, spełnia, w przedziale (a, b), „warunki Dirichleta“ [1]).

W dwóch ustępach następujących zestawiamy pewne fakta matematyczne, których znajomość będzie potrzebna w dalszym ciągu.

Nr. 2. Oznaczmy: przez $F(x, y, z)$ funkcyę ciągłą wraz ze swojemi pochodnemi rzędu pierwszego w całej rozciągłości obszaru (D), uważanego już w ustępie poprzednim, przez r odległość punktów (x, y, z) i (x', y', z'), a wreszcie przez μ liczbę stałą dodatnią. Wiadomo, że funkcya:

[1]) Poincaré. Théorie de la propagation de la chaleur p. 54.

$$(1.)\qquad \Phi(x,\ y,\ z) = \iiint_{(D)} F\ (x',\ y',\ z')\frac{\cos \mu r}{r}\ dx'.\ dy'.\ dz'$$

ciągła wraz ze swojemi pochodnemi rzędu pierwszego, spełnia: wewnątrz dziedziny *(D)*, równanie

$$(2.)\qquad \triangle \Phi + \mu^2 \Phi + 4\pi F(x,\ y,\ z) = 0.$$

a w przestrzeni zewnętrznej równanie

$$(3.)\qquad \triangle \Phi + \mu^2 \Phi = 0.$$

Zamierzamy wyznaczyć granice wyższe 1-o na wartość bezwzględną funkcyi Φ 2-o na wartości bezwzględne pochodnych cząstkowych tej funkcyi aż do rzędu drugiego włącznie.

W tym celu wprowadzamy spółrzędne biegunowe r, θ, φ, przyjmując za biegun punkt $(x,\ y,\ z)$ i znajdujemy:

$$\Phi(x,y,z) =$$

$$(4.) = \iiint F(x + r\sin\theta\cos\varphi,\ y + r\sin\theta\sin\varphi,\ z + r\cos\theta)\, r\cos\mu r.\sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi.$$

Uważajmy półprostą OM wychodzącą z bieguna i określoną przez kąty φ i θ i załóżmy, że ta półprosta nie jest w całości położona w przestrzeni zewnętrznej względem dziedziny *(D)*. Oczywista, że zbiór punktów wspólnych dziedzinie *(D)* i półprostej OM utworzy jeden albo kilka odcinków. Uważajmy końce tych odcinków w porządku, w jakim je spotykamy, idąc po półprostej OM i od punktu 0, i oznaczmy te punkty, uważane w rzeczonym porządku, przez $A_1,\ A_2,\ A_3 \ldots\ A_{2k}$; punkt A_1 zleje się z punktem 0, jeżeli ten punkt znajduje się wewnątrz dziedziny *(D)*. Połóżmy

$$R_i = OA_i$$

$$(5.)\qquad \psi(\varphi, \theta) = \sum_{i=1}^{k} \int_{R_{2i-1}}^{R_{2i}} rF\cos\mu r\, dr.$$

Będziemy zatem mieli na całkę (4) wyraz taki

$$\Phi\ (x,\ y,\ z) = \iint \psi\ (\varphi, \theta)\sin\theta\ d\varphi\ d\ \theta.$$

gdzie całkowanie ma być rozciągnięte do wszystkich wartości zmiennych φ i θ, wobec których półprosta OM spotyka dziedzinę *(D)* i które prócz tego spełniają nierówności:

$$0 \leq \theta \leq \pi$$
$$0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Oznaczając przez $d\sigma$ element powierzchniowy kuli (Σ) o promienu równym jedności i o środku 0, możemy powyższy rezultat wysłowić w taki sposób: mamy

$$\Phi(x, y, z) = \iint \psi \, d\sigma, \tag{6.}$$

gdzie całkowanie ma być rozciągnięte stosownie do położenia punktu 0 albo do całej powierzchni kuli (Σ) albo do części tej powierzchni; w każdym razie oznaczymy przez P pole, do którego ma być rozciągnięta całka (6.) Będziemy mieli

$$P < 4\pi. \tag{7.}$$

Jeżeli punkt 0 jest położony w przestrzeni zewnętrznej do dziedziny (D) łatwo wyprowadzić, że iloczyn Pd^2, gdzie d oznacza odległość punktu (x, y, z) od najbliższego punktu dziedziny (D), zostaje skończonym, gdy d rośnie nieograniczenie. Powinniśmy teraz wyznaczyć granicę wyższą wartości bezwzględnej funkcyi ψ określonej równaniem (5.). Mamy

$$\psi(\varphi, \theta) = \sum_{i=1}^{k} \left[\frac{r F \operatorname{Sin} \mu r}{\mu} \right]_{r=R_{2i-1}}^{r=R_{2i}} - \sum_{i=1}^{k} \int_{R_{2i-1}}^{R_{2i}} \frac{\operatorname{Sin} \mu r}{\mu} \frac{\partial}{\partial r} (Fr) \, dr. \tag{8.}$$

Oznaczmy: przez l maximum odległości dwóch punktów dziedziny (D), przez d, jak wyżej, minimum odległości punktu 0 od punktu dziedziny (D), przez n maximum liczby k, przez M liczbę stałą większą od każdej z funkcyj:

$$\text{i} \quad |F(x, y, z)| \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)^2}$$

jakiekolwiek byłoby położenie punktu (x, y, z) w dziedzinie (D). Łatwo znajdziemy na podstawie wzoru (8):

$$|\psi(\varphi, \theta)| < \frac{\{(2n + l)(d + l) + l\} M}{\mu}.$$

Na podstawie tej nierówności wyprowadzamy z równania (6.) nierówność

$$|\Phi(x, y, z)| < \frac{AM}{\mu} \tag{9.}$$

gdzie

$$A = \{(2n + l)(d + l) + l\} P. \tag{10.}$$

Liczba A zależy oczywiście tylko od położenia punktu (x, y, z) i od kształtu powierzchni (S).

Łatwo można okazać, że liczba A w żadnem położeniu punktu (x, y, z) nie przekracza pewnej liczby stałej, zależnej jedynie od powierzchni (S) i że iloczyn

$$A \cdot d$$

pozostaje skończony, gdy d rośnie nieograniczenie. Przejdźmy do do badania pochodnych funkcyi Φ. Mamy

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \iiint_{(D)} F(x', y', z') \frac{\partial}{\partial x} \frac{\cos \mu r}{r} \, dx' \, dy' \, dz',$$

skąd, uważając, że

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\cos \mu r}{r} = - \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\cos \mu r}{r}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = - \iiint_{(D)} F \frac{\partial}{\partial x'} \frac{\cos \mu r}{r} \, dx' \, dy' \, dz'$$

czyli

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \iiint_{(D)} \frac{\partial F}{\partial x'} \frac{\cos \mu r}{r} \, dx' \, dz' \, dy' - \iint_{(S)} F \frac{\cos \mu r}{r} \alpha \, ds \tag{11.}$$

oznaczając: przez ds element powierzchni (S), przez α dostawę kąta, utworzonego przez normalną wewnętrzną do elementu ds z osią x-ów, a przez wskaźnik (S) zaznaczając, że całkowanie ma być rozciągnięte do całej powierzchni (S).

Uważajmy masę o gęstości równej jedności, napełniającą całą dziedzinę (D); oraz warstwę pojedyńczą rozpostartą na powierzchni (S) o gęstości też równej jedności i oznaczymy przez B sumę potencyałów tej masy i tej pojedynczej warstwy. Łatwo wywnioskujemy z równania (11.), że będzie:

$$\left| \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right| < M B. \tag{12.}$$

Wiadomo że funkcya B nigdy nie przekracza pewnej granicy skończonej i że nadto iloczyn

$$B d,$$

gdzie d oznacza, jak wyżej minimum odległości punktu (x, y, z) od punktu dziedziny (D), pozostaje skończonym, gdy d rośnie nieograniczenie. Oczywista że w nierówności (12.) możemy zastąpić $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ przez każdą z pochodnych $\frac{\partial \Phi}{\partial y}$ i $\frac{\partial \Phi}{\partial z}$. Mamy zatem, oznaczając przez $D_1 \Phi$ którąkolwiek z pochodnych rzędu pierwszego funkcyi Φ:

$$|D_1 \Phi| < B M. \tag{12.a}$$

Uważajmy nareszcie pochodne rzędu drugiego funkcyi Φ. Ze wzoru (11.) wynika bezpośrednio, że te pochodne będą ciągłe w każdym punkcie nie położonym na powierzchni (S); sama zaś powierzchnia (S) będzie wogóle, dla tych pochodnych, powierzchnią przerwy ciągłości. Załóżymy więc, że punkt (x, y, x), w którym badamy pochodne rzędu drugiego funkcyi, Φ nie jest położony na powierzchni (S). Mamy na podstawie wzoru (11.):

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial \Phi'}{\partial x} + \frac{\partial \Phi''}{\partial x}, \tag{13.}$$

kładąc

$$\Phi' = \iiint_{(D)} \frac{\partial F}{\partial x'} \frac{\cos \mu r}{r} dx' dy' dz' \tag{14.}$$

$$\Phi'' = -\iint_{(S)} F' \frac{\cos \mu r}{r} \alpha ds. \tag{15.}$$

Z równania (14.) mamy

$$\frac{\partial \Phi'}{\partial x} = \iiint_{(D)} \frac{\partial F}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\cos \mu r}{r} dx' dy' dz'.$$

Przekształćmy tę całkę, wprowadzając spółrzędne biegunowe r, θ, φ już użyte wyżej przy badaniu całki (1.). Następnie, oznaczając przez R_1, R_2... toż samo, co we wzorze (5.), połóżmy

$$\psi_1(\varphi, \theta) = -\cos\varphi \sin\theta \sum_{i=1}^{k} \int_{R_{2i-1}}^{R_{2i}} \frac{\partial F}{\partial x'} (\cos \mu r + \mu r \sin \mu r) dr; \tag{16.}$$

znajdziemy tedy

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x'} = \iint \psi_1(\varphi, \theta) d\sigma, \tag{17.}$$

gdzie $d\sigma$ oznacza toż samo co we wzorze (6) i gdzie granice całkowania są takież same, jak w przypomnianej całce (6.).

Zachowując oznaczenia określone wyżej, łatwo wyprowadzimy ze wzoru (16.) nierówność taką:

$$|\psi_1| < \{1 + \mu(d + l)\} l M,$$

znajdziemy przeto, na podstawie równania (17.), że

$$\left|\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right| < \{1 + \mu(d + l)\} l P M. \tag{18}$$

Mamy, na podstawie wzoru (15.),

$$\frac{\partial \Phi''}{\partial x} = + \iint_{(S)} F \frac{\cos \mu r}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} \alpha \, ds + \mu \iint_{(S)} F \frac{\sin \mu r}{r} \frac{\partial r}{\partial x} \alpha \, ds,$$

skąd, uważając, że mamy

$$|F| < M$$

$$|\cos \mu r| \leqq 1; \; |\sin \mu r| < 1$$

$$\left|\frac{\partial r}{\partial x}\right| \leqq 1$$

$$|\alpha| \leqq 1$$

$$r \leqq d,$$

$$\left|\frac{\partial \Phi''}{\partial x}\right| < \left(\frac{1}{d} + \mu\right) M \iint_{(S)} \frac{ds}{r},$$

czyli, oznaczając przez H potencyał warstwy pojedynczej, o gęstości równej jedności, rozpostartej na powierzchni (S),

$$\left|\frac{\partial \Phi''}{\partial x}\right| < \left(\frac{1}{d} + \mu\right) H M. \tag{19.}$$

Na podstawie nierówności (18.) i (19.) wyprowadzamy z równania (13.) wniosek taki:

$$\left|\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right| < \{B'_1 + \mu B''_1\} M,$$

gdzie B'_1 i B''_1 są liczby dodatnie, zależne tylko od położenia punktu (x, y, z) i od powierzchni (S), a skończone w każdym punkcie przestrzeni nie położonym na tej powierzchni. Oznaczając przez B_1 większą z pomiędzy liczb B'_1 i B''_1, znajdziemy

$$\left|\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right| < B_1 (1 + \mu) M. \tag{20.}$$

Oczywista, że możemy zastąpić w nierówności (20.) pochodnę $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}$ przez którąkolwiek pochodną rzędu drugiego funkcyi Φ. Mamy zatem, oznaczając przez $D_2\Phi$ którąkolwiek z tych pochodnych:

$$|D_2 \Phi| < (1 + \mu) B_1 M. \tag{20.a}$$

Zakończmy niniejszy ustęp, następującą uwagą: jeżeli funkcya Φ zamiast być określoną przez równanie (1) byłaby określona przez równanie

$$\Phi(x, y, z) = \iiint_{(D)} F(x', y', z') \frac{e^{-\mu r}}{r} dx' dy' dz', \tag{21.}$$

gdzie e oznacza podstawę logarytmów naturalnych, to i w tym przypadku nierówności (9), (12a) i (20a) byłyby spełnione i mogłyby być udowodnione zapomocą rachunków zupełnie analogicznych do wyżej wyłożonych; różnica zaś między określeniem pierwotnem funkcyi Φ i określeniem obecnem w tem tylko objawiłaby się, że funkcya Φ spełniałaby wówczas, wewnątrz dziedziny *(D)*, równanie

$$\Delta \Phi - \mu^2 \Phi + 4\pi F(x, y, z) = 0. \tag{22.}$$

a nie równanie (2.) i że, w przestrzeni zewnętrznej uważana funkcya czyniłaby zadość równaniu

$$\Delta \Phi - \mu^2 \Phi = 0, \tag{23.}$$

a nie równaniu (3.).

Nr. 3. W ustępie niniejszym zamierzamy uczynić parę uwag, tyczących się szeregów Fouriera. Oznaczmy przez $\psi(t)$ funkcyę rzeczywistą zmiennej rzeczywistej t, określoną w przedziale $(0, 2\pi)$ i posiadającą pochodne oznaczone i skończone aż do rzędu drugiego włącznie. Jeżeli ta funkcya i jej pochodna rzędu pierwszego $\psi'(t)$ spełniają równości

$$\begin{cases} \psi(0) = \psi(2\pi) \\ \psi'(0) = \psi'(2\pi) \end{cases} \tag{1.}$$

i jeżeli nadto pochodna rzędu drugiego, $\psi''(t)$, spełnia warunki Dirichleta, to szereg Fouriera

$$\psi(t) = a_0 + \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ a_m \cos m t + b_m \sin m t \right\}$$

przedstawiający [1]) funkcyę $\psi\ (t)$ w przedziale $(0, 2\pi)$ będzie miał własność taką: będzie istniała pewna stała dodatnia K taka abyśmy mieli:

$$(2.)\qquad \begin{cases} |\ a_m\ | < \dfrac{K}{m^3} \\ |\ b_m\ | < \dfrac{K}{m^3} \end{cases} (m = 1,\ 2,\ 3\ldots).$$

Dowód tego twierdzenia podał Picard [2]) przyjmując założenia równoważne naszym.

Przypuśćmy teraz, że funkcya $\psi\ (t)$ i jej pochodna $\psi'\ (t)$ nie spełniają związków (1.). ale niech ta funkcya czyni zadość wszystkim innym założeniom wyżej wysłowionym. Oznaczając przez a'_0 i a''_0 liczby stałe, połóżmy

$$(3.)\qquad \psi_1\ (t) = \psi\ (t) - a'_0\ t - a''_0\ t^2.$$

Dobierzmy liczby a'_0 i a''_0 w taki sposób, abyśmy mieli:

$$\psi_1\ (0) = \psi_1\ (2\pi)$$
$$\psi'_1\ (0) = \psi'_1\ (2\pi).$$

Rozwijając funkcyę $\psi_1\ (t)$ w szereg Fouriera, znajdziemy na podstawie związku (3.) wyraz taki na funkcyę $\psi\ (t)$:

$$(4.)\qquad \psi\ (t) = a_0 + a'_0\ t + a''_0\ t^2 + \sum_{m=1}^{\infty} \{a_m\ cos\ m\ t + b_m\ sin\ m\ t\}.$$

A ponieważ do funkcyi $\psi_1\ (t)$ możemy zastosować wyżej wysłowione twierdzenie, przeto można będzie wyznaczyć w taki sposób stałą K, aby nierówności (2.) były spełnione.

Nr. 4. Zwróćmy się teraz do równań (1) i (2) ustępu pierwszego. Przez przedstawienie

$$v = v'\ e^{\alpha\ t},$$

gdzie α oznacza stosownie dobraną stałą, sprowadzimy przypadek, w którym spółczynnik g_1 jest jakikolwiek, do przypadku, w którym mamy

$$g_1 = 0.$$

[1]) Wobec przyjętych założeń taki szereg z pewnością istnieje.

[2]) Picard. „Cours d'Analyse", t. I, p. 235.

Następnie wprowadzając zamiast zmiennej t zmienną t' określoną zapomocą równania

$$t = a + \frac{b-a}{2\pi} t',$$

sprowadzimy przypadek, w którym przedział (a, b) jest jakikolwiek, do przypadku, w którym mamy:

$$a = 0, b = 2\pi.$$

Możemy więc założyć, bez szkody dla ogólności, że przedział, w którym funkcya $f(x, y, z, t)$ jest określona, jest przedział $(0, 2\pi)$ i że mamy $g_1 = 0$. Równania, któremi się zajmujemy w tej pracy, przyjmą więc kształt taki:

$$g_2 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + g_0 v + \Delta v + 4\pi f(x, y, z, t) = 0, \tag{1.}$$

$$g_2 \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + g_0 v + \Delta v = 0, \tag{2.}$$

Na podstawie ustępu poprzedniego i własności przypisanych funkcyi $f(x, y, z, t)$, możemy na tę funkcyę napisać wzór taki:

$$f(x, y, z, t) = f_0(x, y, z) + t f_1(x, y, z) + t^2 f_2(x, y, z) + \\ + \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \varphi_m(x, y, z) \cos mt + \psi_m(x, y, z) \operatorname{Sin} mt \right\} \tag{3.}$$

mając przy tem

$$\begin{cases} |\varphi_m| < \dfrac{G(x, y, z)}{m^3} \\ |\psi_m| < \dfrac{G(x, y, z)}{m^3}, \end{cases} \tag{4.}$$

gdzie $G(x, y, z)$ jest pewna funkcya, przyjmująca w całym obszarze dziedziny (D) tylko wartości dodatnie. Z tego, że funkcya $\frac{\partial^2 f}{\partial t^2}$ jest ciągła w całej dziedzinie (D) i w przedziale $(0, 2\pi)$, nie wykluczając punktów granicznych, łatwo wynioskować, że funkcya $G(x, y, z)$ w taki sposób może być wyznaczona, abyśmy mieli stale:

$$G \leqq H,$$

oznaczając przez H pewną stałą skończoną. Będziemy zatem mieli, na podstawie nierówności (4.):

$$(5.)\qquad \begin{cases} |\varphi_m| < \dfrac{H}{m^3} \\ |\psi_m| < \dfrac{H}{m^3} \end{cases}$$

Uważajmy teraz, że na podstawie założeń poczynionych o pochodnych

$$\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y} \text{ i } \frac{\partial f}{\partial z},$$

będziemy mieli na każdą z tych pochodnych szereg analogiczny do szeregu (3.) i że spółczynniki szeregu, przedstawiającego jednę z powyższych pochodnych, będą spełniały nierówności analogiczne do nierówności (5.). Z tych uwag i z bezpośredniego porównania szeregu (3.) z szeregami na pochodne:

$$\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}$$

wyprowadzamy wnioski następujące: 1º oznaczając przez symbol D_1 działanie, zawierające się w wyliczeniu pochodnej rzędu pierwszego względem jednej ze zmiennych x, y, z, będzie

$$(6.)\qquad \begin{aligned} D_1 f = {} & D_1 f_0 + t D_1 f_1 + t^2 D_1 f_2 \\ & + \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ D_1 \varphi_m) \, Cos\, mt + (D_1 \psi_m) \, Sin\, mt \right\} \end{aligned}$$

2º. Stałą H można wyznaczyć w taki sposób, abyśmy mieli, prócz nierówności (5.), jeszcze i nierówności następujące:

$$(7.)\qquad \begin{cases} |D_1 \varphi_m| < \dfrac{H}{m^3} \\ |D_1 \psi_m| < \dfrac{H}{m^3} \end{cases}$$

Aby wyznaczyć żądaną całkę v równania (1.), załóżmy chwilowo, że funkcya v może być przedstawiona przez szereg:

$$(8.)\qquad v = v_0 + t v_1 + t^2 v_2 + \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ u_m Cos\, mt + w_m Sin\, mt \right\}$$

gdzie v_0, v_1, v_2, u_m w_m są fukcye zmiennych x, y, z, niezawiera-

jące już zmiennej t. Załóżmy nadto, że każda pochodna rzędu pierwszego lub drugiego funcyi v równa się sumie szeregu, wyprowadzonego z szeregu (8.) przez zwykłe różniczkowanie w stosunku do stosownych zmiennych. Podstawiając wartość (8.) na v do do równania (1.) i uwzględniając wartość (3.) na funkcyę $f(x, y, z, t)$, łatwo znajdziemy:

$$2 g_2 v_2 + g_0 v_0 + \Delta v_0 + 4\pi f_0 = 0, \tag{9.}$$

$$g_0 v_1 + \Delta v_1 + 4\pi f_1 = 0, \tag{10.}$$

$$g_0 v_2 + \Delta v_2 + 4\pi f_2 = 0, \tag{11.}$$

$$\left.\begin{aligned} (-m^2 g_2 + g_0) u_m + \Delta u_m + 4\pi \varphi_m = 0, \\ (-m^2 g_2 + g_0) w_m + \Delta w_m + 4\pi \psi_m = 0, \end{aligned}\right\} \quad (m = 1, 2, 3 \ldots) \tag{12.}$$

Na podstawie twierdzeń, przytoczonych w ustępie drugim, potrafimy wyznaczyć kolejno funkcye v_2, v_1, v_0, oraz funkcye u_m w_m w taki sposób, aby te funkcye spełniały równania (11.), (10.), (9.) i (12.) w całej rozciągłości dziedziny (D), a równania

$$\left.\begin{aligned} 2 g_2 v_2 + g_0 v_0 + \Delta v_0 = 0 \\ g_0 v_1 + \Delta v_1 = 0 \\ g_0 v_2 + \Delta v_2 = 0 \\ (-m^2 g_2 + g_0) u_m + \Delta u_m = 0 \\ (-m^2 g_2 + g_0) w_m + \Delta w_m = 0 \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

w całej przestrzeni zewnętrznej i aby nareszcie wszystkie te funkcye były ciągłe w całej przestrzeni wraz z swojemi pochodnemi rzędu pierwszego. Cała więc sprawa wyznaczenia żądanej całki zawiera się w pytaniach następujących: czy można okazać, zakładając, że wyrazy szeregu (8.) są wyznaczone w sposób dopiero co opisany, że szereg (8.) będzie zbieżny w każdym punkcie przestrzeni a w takim razie, czy funkcya v, suma tego szeregu, będzie spełniała w dziedzinie (D) równanie (1.), a w przestrzeni zewnętrznej równanie (2) i czy ta funkcya, oraz pochodne cząstkowe rzędu pierwszego tej funkcyi będą ciągłe w całej przestrzeni?

Połóżmy

$$\mu_m = +\sqrt{|g_0 - m^2 g_2|}. \tag{14.}$$

Można oczywiście wyznaczyć pewną liczbę dodatnią p taką, aby nierówność

$$m \geq p \tag{15.}$$

pociągała za sobą nierówność

$$\mu_m > c\, m. \tag{16.}$$

gdzie przez c rozumiemy liczbę stałą, odmienną od zera i dodatnią. Uważajmy teraz, z jednej strony, twierdzenie zawarte w nierówności (9.) ustępu drugiego a z drugiej strony nierówności (5.) i (7.) ustępu niniejszego; łatwo stwierdzimy, że mamy:

$$|u_m| < \frac{AH}{\mu_m m^3}$$

$$|w_m| < \frac{AH}{\mu_m m^3}.$$

A ponieważ nierówność (15.) pociąga za sobą nierówność (16.), przeto nierówność (15) pociąga też za sobą nierówności:

$$(17.) \quad \begin{cases} |u_m| < \frac{AH}{c} \cdot \frac{1}{m^4} \\ |w_m| < \frac{AH}{c} \cdot \frac{1}{m^4}. \end{cases}$$

Z tych nierówności wynika że: 1-o szereg (8.) jest zbieżny bezwzględnie i jednostajnie w sąsiedztwie każdego punktu przestrzeni. 2-o szereg wyprowadzony przez różniczkowanie pojedyncze szeregu (8.) względem zmiennej t, oraz szereg wyprowadzony z szeregu (8) przez różniczkowanie podwójne względem tejże zmiennej t są jeden i drugi też bezwzględnie i jednostajnie zbieżne w sąsiedztwie każdego punktu przestrzeni. Wyprowadzamy z tego wniosek następujący: funkcya v, suma szeregu (8.) posiada pochodne cząstkowe względem t aż do rzędu drugiego włącznie i na te pochodne mamy wzory:

$$(18.) \quad \begin{cases} \frac{\partial v}{\partial t} = v_1 + 2v_2 t + \sum_{m=1}^{\infty} m\{-u_m \sin mt + w_m \cos mt\} \\ \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 2v_2 + \sum_{m=1}^{\infty} m^2\{-u_m \cos mt - w_m \sin mt\}. \end{cases}$$

Oznaczmy jak wyżej przez D_1 działanie, zawierające się w wyznaczeniu jednej z pochodnych cząstkowych rzędu pierwszego jakiejkolwiek funkcyi zmiennych x, y, z, a przez D_2 działanie zawierające się w wyznaczeniu którejkolwiek z pochodnych cząstkowych rzędu drugiego takiej funkcyi i uważajmy szeregi następujące:

$$(19.) \quad D_1 v_0 + t D_1 v_1 + t^2 D_1 v_2 + \sum_{m=1}^{\infty} \{(D_1 u_m)\cos mt + (D_1 w_m)\sin mt\}$$

$$D_2 v_0 + t D_2 v_1 + t^2 D_2 v_2 + \sum_{m=1}^{\infty} \{(D_2 u_m) \cos m t + (D_2 w_m) \sin m t\}. \quad (20.)$$

Na podstawie twierdzenia zawartego w nierówności (12.a) ustępu drugiego i nierówności (5.) i (7.) ustępu niniejszego znajdujemy, że:

$$|D_1 u_m| < \frac{B H}{m^3}$$

$$|D_1 w_m| < \frac{B H}{m^3}$$

Z tych nierówności i z ciągłości funkcyi $D_1 u_m$ i $D_1 w_m$ wynika, że szereg (19.) jest zbieżny bezwzględnie i jednostajnie w sąsiedztwie każdego punktu przestrzeni. Przeto pochodna $D_1 v$ istnieje, równa się sumie szeregu (19.) i jest funkcyą ciągłą w całej przestrzeni, oraz w całym przedziale $(0, 2\pi)$.

Zwróćmy się teraz do twierdzenia, zawartego w nierówności (20.a) ustępu drugiego. Z tego twierdzenia i z nierówności (5.) i (7.) wynika, że w każdym punkcie n i e p o ł o ż o n y m na powierzchni (S) mamy:

$$\left.\begin{aligned} |D_2 u_m| &< B_1 H \frac{\mu_m + 1}{m^3} \\ |D_2 w_m| &< B_1 H \frac{\mu_m + 1}{m^3} \end{aligned}\right\} \quad (21.)$$

gdzie μ_m jest liczba określona zapomocą równania (14.). Można oczywiście wyznaczyć liczbę dodatnią i stałą K taką, abyśmy mieli

$$\frac{\mu_m + 1}{m} < K \qquad (m = 1, 2, 3 \ldots).$$

Nierówności (21.) dadzą nam więc:

$$|D_2 u_m| < K B_1 H \frac{1}{m^2}$$

$$|D_2 w_m| < K B_1 H \frac{1}{m^2}.$$

Te nierówności uczą, że szereg (20.) będzie zbieżny bezwzględnie i jednostajnie w sąsiedztwie każdego punktu przestrzeni n i e p o ł o ż o n e g o na powierzchni (S). Stąd wnosimy, że pochodna $D_2 v$ istnieje w każdym punkcie przestrzeni, n i e p o ł o ż o n y m na powierzchni (S) i że mamy na nią wzór następujący:

$$(22.)\quad D_2 v = D_2 v_0 + t D_2 v_1 + t^2 D_2 v_2 + \sum_{m=1}^{\infty} \{(D_2 u_m)\cos mt + (D_2 w_m)\sin mt\}.$$

Położmy

$$\Omega(v) = g_2 \frac{\partial v}{\partial t^2} + g_0 v + \triangle v.$$

Podstawiając do tego wzoru wartość (8.) na v i korzystając przy tem z wzorów (18.) i (22.) znajdziemy na podstawie sposobu, którym wyznaczyliśmy funkcye v_0, v_1, v_2, u_m i w_m, oraz wzoru (3.) na $f(x, y, z, t)$, że mamy wewnątrz dziedziny (D)

$$\Omega(v) = -4\pi f(x, y, z, t),$$

a w przestrzeni zewnętrznej

$$\Omega(v) = 0.$$

Ponieważ zaś funkcya v określona przez wzór (8) jest ciągła wraz ze swojemi pochodnemi rzędu pierwszego w całej przestrzeni, przeto ta funkcya spełnia wszystkie warunki, o które chodzi, i twierdzenie wysłowione w ustępie pierwszym jest udowodnione.

Oczywista, że nadając różne kształty specyalne funkcyi $f(x, y, z, t)$ można znaleźć na v wzory w mniejszym lub większym stopniu prostsze od wzoru (8.).

O funkcyach hypergeometrycznych rzędu wyższego i ich przekształceniach.

Przez

Jana Rajewskiego.

Rzecz wniesiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. z d. 2. grudnia 1901. r.; ref. czł. Puzyna.

J. Thomae[1]) i Goursat[2]) okazali, że szereg hypergeometryczny:

$$F(\alpha_1\,\alpha_2\ldots\alpha_n;\,\rho_2,\rho_3,\ldots\rho_n;x)=1+\frac{\alpha_1\,\alpha_2\ldots\alpha_n}{1\cdot\rho_2\,\rho_3\ldots\rho_n}x+$$
$$+\frac{\alpha_1(\alpha_1+1)\,\alpha_2(\alpha_2+1)\ldots\alpha_n(\alpha_n+1)}{1.2\qquad\rho_2(\rho_2+1)\ldots\rho_n(\rho_n+1)}x^2+\ldots$$

n tego rzędu, czyni zadość równaniu różniczkowemu liniowemu jednorodnemu postaci:

$$x^{n-1}(x-1)\frac{d^ny}{dx^n}+x^{n-2}(a_1x-r_1)\frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}}+\ldots+ \qquad (A)$$
$$+x(a_{n-2}x-r_{n-2})\frac{d^2y}{dx^2}+(a_{n-1}x-r_{n-1})\frac{dy}{dx}+a_ny=0.$$

---

[1]) J. Thomae: Ueber die höheren hypergeometrischen Reihen. Math. Annalen B. 2.

[2]) Goursat: Mémoire sur les fonctions hypergéométriques d'ordre supérieur. Ann. de l'École Normale Ser. II, t. XII.

L. Pochhammer[1]) wyznaczył spółczynniki $a_1\, a_2 \ldots a_n$; $r_1\, r_2 \ldots r_{n-1}$ równania (A) i okazał, że w otoczeniu punktu $x = 0$ n szeregów hypergeometrycznych postaci:

$$x^{1-\rho_r} F(\alpha_1 + 1 - \rho_r, \alpha_2 + 1 - \rho_r, \ldots \alpha_n + 1 - \rho_r; 2 - \rho_r, \ldots \rho_n + 1 - \rho_r; x),$$
$$\rho_1 = 1,\ r = 1, 2, \ldots n$$

czyni zadość równaniu różniczkowemu (A), zaś w otoczeniu punktu $x = \infty$ n szeregów hypergeometrycznych postaci:

$$x^{-\alpha_s} F(\alpha_s + 1 - \rho_1, \alpha_s + 1 - \rho_2, \ldots \alpha_s + 1 - \rho_n; \alpha_s + 1 - \alpha_1, \ldots \alpha_s + 1 - \alpha_n; x^{-1})$$
$$\rho_1 = 1,\ s = 1, 2, \ldots n.$$

Gdy w równaniu różniczkowem (A) podstawimy $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$, i $|\alpha_n| = \infty$, to powstanie równanie różcznikowe postaci:

$$(B) \quad \xi^{n-1}\frac{d^n y}{d\xi^n} + \xi^{n-2}(r_1 - \xi)\frac{d^{n-1}y}{d\xi^{n-1}} + \xi^{n-3}(r_2 - a'_1\xi)\frac{d^{n-2}y}{d\xi^{n-2}} + \ldots$$
$$\ldots + \xi\,(r_{n-2} - a'_{n-3}\xi)\frac{d^2 y}{d\xi^2} + (r_{n-1} - a'_{n-2}\xi)\frac{dy}{d\xi} - a'_{n-1}y = 0.$$

I tem równaniem różniczkowem zajmował się Pochhammer[2]), który obliczył spółczynniki $a'_1\, a'_2 \ldots a'_{n-1}$, $r_1, r_2 \ldots r_{n-1}$ tego równania i oznaczył n całek tego równania należących do punktu $\xi = 0$, w postaci szeregów bezustannie zbieżnych:

$$\xi^{1-\rho_r} F(\alpha_1 + 1 - \rho_r, \alpha_2 + 1 - \rho_r, \ldots \alpha_{n-1} + 1 - \rho_r; 2 - \rho_r, \ldots \rho_n + 1 - \rho_r; \xi)$$
$$\rho_1 = 1,\ r = 1, 2, \ldots n.$$

Szeregi rozbieżne należące do punktu $\xi = \infty$, który jest punktem nieregularnego zachowania się całek równania różniczkowego (B) podane są w niniejszej rozprawie pod (2) i (2)′ § III.

Jeżeli w równaniu różniczkowem (A) położymy $x = \rho_n \xi$, $|\rho_n| = \infty$, to dostaniemy równanie różniczkowe postaci:

---

[1]) L. Pochhammer: Ueber die Differentialgleichung der allgemeinen hypergeometrischen Reihe mit zwei endlichen singulären Punkten. Crellés Journal. Bd. 102.

[2]) L. Pochhammer: Ueber eine lineare Differentialgleichung $n$ter Ordnung mit einem endlichen singulären Punkte. Crellés Journal Bd. 108. Obacz także: Ueber die Differentialgleichung der allgemeinen F-reihe. Math. Annalen Bd. 38.

$$\xi^n \frac{d^n y}{d\xi^n} + \xi^{n-2}(a_1\xi - 1)\frac{d^{n-1}y}{d\xi^{n-1}} + \xi^{n-3}(a_2\xi - r'_1)\frac{d^{n-2}y}{d\xi^{n-2}} + \cdots$$

$$\cdots + \xi(a_{n-2}\xi - r'_{n-2})\frac{d^2y}{d\xi^2} + (a_{n-1}\xi - r'_{n-2})\frac{dy}{d\xi} + a_n y = 0.$$

Szeregi rozbieżne należące do punktu $\xi = 0$, który jest punktem nieregularnego zachowania się całek równania różniczkowego (C) podane są w niniejszej rozprawie pod (1) i (1)' § IV.

Elementa całek równania różniczkowego (C) należące do punktu $\xi = \infty$ zbieżne w całym obszarze zmiennej $|\xi| > 0$ podane są pod (2) § IV.

Główne zadanie, którego rozwiązania w niniejszej rozprawie pierwotnie się podjąłem, było wyznaczenie podstawień należących do toru $(0\ \infty)$ całek równania różniczkowego (A), a więc łączących elementa całek równania różniczkowego (A) należących do punktu $x = 0$ z elementami należącymi do punktu $x = \infty$ w przypadku, gdy argumenta $\alpha_1\ \alpha_2 \ldots \alpha_n$, $\rho_2, \rho_3 \ldots \rho_n$ są ogólne.

Przez wyznaczenie tych podstawień zostały funkcye hypergeometryczne zdefiniowane w całym obszarze zmiennej x.

Równania różniczkowe (B) i (C) powstają z równania różniczkowego (A), gdy w tem równaniu różniczkowem położymy $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$ i $|\alpha_n| = \infty$, względnie $x = \rho_n \xi$ i $|\rho_n| = \infty$. Przez to punkta osobliwe $x = 1$ i $x = \infty$ równania różniczkowego (A) schodzą się w punkcie $\xi = \infty$ równania (B), który staje się punktem nieregularnego zachowania się całek równania (B). Podobnie punkta osobliwe $x = 0$ i $x = 1$ równania (A) schodzą się w punkcie $\xi = 0$ równania (C), który jest również punktem nieregularnego zachowania się całek równania (C). Ten proces nazywam przekształceniem równania różniczkowego (A) przez podstawienie $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$ i $|\alpha_n| = \infty$ względnie przez podstawienie $x = \rho_n \xi$ i $|\rho_n| = \infty$, a same równania różniczkowe (B) i (C) nazywam przekształceniami równania różniczkowego (A).

Gdy te same podstawienia zastosujemy do szeregów hypergeometrycznych, jako elementów całek równania różniczkowego (A) należących do punktów osobliwych $x = 0$ i $x = \infty$ dostaniemy elementa całek równania różniczkowego (B), względnie (C) w postaci

szeregów zbieżnych w całym obszarze zmiennej ξ, z wyjątkiem punktu nieregularnego zachowania się całek, i w postaci szeregów rozbieżnych, ewentualnie zbieżnych tylko w jednym punkcie, należących do punktu nieregularnego zachowania się całek. A więc elementa całek równań różniczkowych (B) i (C), tak zbieżne w całym obszarze zmiennej ξ, jak i rozbieżne, okazują się przekształceniami szeregów hypergeometrycznych. Z tego powodu funkcye określone tymi elementami nazywam przekształceniami funkcyj hypergeometrycznych.

Ten stosunek zachodzący między funkcyami hypergeometrycznymi i ich przekształceniami pozwolił mi wyznaczyć podstawienia łączące elementa zbieżne całek równań różniczkowych (B) i (C) z szeregami rozbieżnymi należącymi do punktów nieregularnego zachowania się całek równań różniczkowych (B) i (C).

Przez to został podwójny cel osiągnięty:

Po pierwsze: Podany został środek do szybkiego i łatwego wyznaczania wartości całek równań różniczkowych (B) i (C) na miejscach blizkich punktu nieregularnego zachowania się całek (t. j. bardzo wielkich $|\xi|$ dla całek równania (B) i bardzo małych $|\xi|$ dla całek równania (C), za pomocą wyrazów początkowych szeregów rozbieżnych.

Powtóre: Szeregi rozbieżne czyniące formalnie zadość równaniom różniczkowym (B) i (C) zostały wyrażone przez elementa zbieżne.

Z ostatniego faktu wyciągam następujący wniosek:

Każdy szereg rozbieżny czyniący formalnie zadość równaniu różniczkowemu (B) lub (C) określa pewną funkcyę. A ponieważ ten szereg analitycznie przeprowadzać się nie daje, przeto celem zdefiniowania tej funkcyi w obszarze poza miejscem jej nieregularnego zachowania się należy: 1) wyznaczyć układ zasadniczy całek równania różniczkowego, (któremu ten szereg formalnie czyni zadość), należący do punktu regularnego zachowania się całek;

2) wyznaczyć wszystkie szeregi rozbieżne, należące do punktu nieregularnego zachowania się całek.

wreszcie 3) wyznaczyć podstawienia łączące układ całek z szeregami rozbieżnymi.

A gdy zapomocą tych podstawień szereg roz-

bieżny wyrazimy przez układ zasadniczy elementów zbieżnych, to tem samem funkcya określona szeregiem rozbieżnym na miejscu swego nieregularnego zachowania się, zostanie określona także w obszarze, w którym zachowuje się regularnie.

Mamy tu do czynienia z przeprowadzeniem szeregu zapomocą równania różniczkowego, któremu ten szereg czyni zadość, w przypadku, gdy analityczne przeprowadzanie szeregu jest niemożliwe.

Rozprawę podzieliłem na cztery części.

W pierwszej części zajmuję się badaniem samego szeregu hypergeometrycznego $F(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n; \rho_2, \rho_3, \dots \rho_n; x)$.

W drugiej części zajmuję się podstawieniami odnoszącemi się do funkcyi hypergeometrycznych.

W dwóch ostatnich częściach zajmuję się oboma przekształceniami tak równania (A) jak i szeregów hypergeometrycznych wraz z podstawieniami odnoszącemi się do tych przypadków.

I.

Szereg potęgowy:

$$1 + \frac{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}{1 . \rho_2 \dots \rho_n} x + \frac{\alpha_1 (\alpha_1 + 1) \alpha_2 (\alpha_2 + 1) \dots \alpha_n (\alpha_n + 1)}{1 . 2 \quad . \quad \rho_2 (\rho_2 + 1) \dots \rho_n (\rho_n + 1)} x^2 + \dots$$

nazywamy szeregiem hypergeometrycznym rzędu n tego, a funkcyę określoną tym szeregiem jako elementem nazywamy funkcyą hypergeometryczną rzędu n tego. Oznaczmy iloczyn $\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)\dots(\alpha+\lambda-1)$ symbolem $|\alpha|_\lambda$, to szereg hypergeometryczny rzędu n tego możemy przedstawić za pomocą następującej formy:

$$F(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n; \rho_2, \rho_3 \dots \rho_n; x) =$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{|\alpha_1|_\lambda |\alpha_2|_\lambda \dots |\alpha_n|_\lambda}{|1|_\lambda |\rho_2|_\lambda \dots |\rho_n|_\lambda} . x^\lambda = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu|_\lambda}{|\rho_\mu|_\lambda} x^\lambda, \rho_1 = 1. \qquad (1)$$

Co do symbolu $|\alpha|_\lambda$, to mamy przedewszystkiem następujące związki:

$$|\alpha|_\lambda = \frac{|\alpha|_{\lambda+1}}{\alpha+\lambda}, |\alpha|_1 = \alpha, |\alpha|_0 = 1, |\alpha|_{-1} = \frac{1}{\alpha-1} = \frac{-1}{1-\alpha}, \dots |\alpha|_{-\lambda} = \frac{(-1)^\lambda}{|1-\alpha|_\lambda} \qquad (2)$$

$$|1|_\lambda = \lambda!, |1|_\lambda = \frac{|1|_{\lambda+1}}{\lambda+1}, |1|_0 = 1, |1|_{-1} = \frac{1}{\varepsilon}, \varepsilon = 0; \dots |1|_{-\lambda} = \frac{(-1)^{\lambda-1}}{|1|_{\lambda-\varepsilon}}, \varepsilon = 0 \qquad (3)$$

dalej:

$$\Gamma(\alpha+\lambda) = (\alpha+\lambda-1)(\alpha+\lambda-2)\dots(\alpha+1)\,\alpha\,\Gamma(\alpha) = |\alpha|_\lambda\,\Gamma(\alpha),$$

a więc:

$$\alpha_\lambda = \frac{\Gamma(\alpha+\lambda)}{\Gamma(\alpha)};\quad 1_\lambda = \Gamma(1+\lambda);\quad \alpha_{-\lambda} = (-1)^\lambda \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\Gamma(\lambda-\alpha)};$$

$$1_{-\lambda} = \frac{(-1)^{\lambda-\iota}}{\Gamma(\lambda).\varepsilon}.\varepsilon = 0. \tag{4}$$

Gdy α jest liczbą całkowitą odjemną, to mamy następujące związki:

$$\alpha_{-\alpha} = \alpha(\alpha+1)\dots\alpha-\alpha-1 = (-1)^{-\alpha}.1.2\dots-\alpha = (-1)^{-\alpha}1_{-\alpha}$$

$$\alpha_\lambda = \alpha(\alpha+1)\dots(\alpha-\alpha-1).(\alpha-\alpha)\,1.2\dots \tag{5}$$

$$\dots(\alpha+\lambda-1) = (-1)^{-\alpha}1_{-\alpha}.\varepsilon.1_{\alpha-\lambda-\iota}\varepsilon = 0.$$

Gdy α jest liczbą całkowitą dodatnią, to po uwzględnieniu związku (2) $\alpha_{-\lambda} = \frac{(-1)^\lambda}{1-\alpha_\lambda}$. dostajemy:

$$\alpha_{-\alpha} = \frac{(-1)^\alpha}{1-\alpha_\alpha} = \frac{(-1)^\alpha}{(1-\alpha)(1-\alpha+1)\dots(1-\alpha+\alpha-1)} =$$

$$= \frac{(-1)^\alpha}{(-1)^{\alpha-\iota}1_{\alpha-\iota}\varepsilon} = \frac{-1}{|1|_{\alpha-\iota}\varepsilon};\ \varepsilon = 0$$

$$\alpha_{-\lambda} = \frac{(-1)}{1-\alpha} = \frac{(-1)^\lambda}{(1-\alpha)(2-\alpha)\dots-1.\varepsilon.1.2\dots(1-\alpha+\lambda-1)} = \tag{6}$$

$$= \frac{(-1)^{\lambda+\iota-\alpha}}{1_{\alpha-\iota}1_{\lambda-\alpha}};\ \varepsilon = 0,\ \lambda > \alpha.$$

Przyjmijmy, że w szeregu (1) α_1 jest liczbą całkowitą odjemną, wówczas na podstawie równania (5) wszystkie $|\alpha_1|_\lambda$, w których $\lambda > \alpha_1$ będą równe zeru, a skutkiem tego dostaniemy:

$$F(\alpha_1.\alpha_2\dots\alpha_n;\ \rho_2,\rho_3\dots\rho_n;\ x)_{0\infty} = F(\alpha_1.\alpha_2\dots\alpha_n;\ \rho_2,\rho_3\dots\rho_n;\ x)_{0,-\alpha}.$$

Niech teraz α_1 i ρ_2 będą liczbami całkowitemi odjemnemi, których wartości bezwzględne spełniają warunek: $\alpha_1| < |\rho_2|$, wówczas dostaniemy:

$$F(\alpha_1;\alpha_2\dots\alpha_n;\ \rho_2;\rho_3\dots\rho_n;\ x) =$$

$$= \sum_{\lambda=0}^{-\alpha_1} \frac{\alpha_1.\lambda|\alpha_2|\lambda\dots|\alpha_n|\lambda}{|1|_\lambda\,\rho_2|\lambda\dots|\rho_n|\lambda} x^\lambda + \sum_{\lambda=\iota-\alpha_1}^{-\rho_2} \frac{\alpha_1|\lambda\,\alpha_2|\lambda\dots\alpha_n\lambda}{|1|_\lambda|\rho_2.\lambda\dots\rho_n|\lambda} x^\lambda + \sum_{\lambda=\iota-\rho_2}^{\infty} \frac{|\alpha_1|\lambda|\alpha_2|\lambda\dots|\alpha_n|\lambda}{|1|_\lambda|\rho_2|\lambda\dots|\rho_n|\lambda} x_\lambda. \tag{7}$$

W pierwszej sumie po prawej stronie równania (7), $|\alpha_1|\lambda$ i $|\rho_2|\lambda$ są skończone. W drugiej sumie $|\alpha_1|\lambda$ są nieskończenie małe na podstawie równania (5), a $|\rho_2|\lambda$ są skończone, a więc cała druga suma jest nieskończenie mała.

W trzeciej sumie $|\alpha_1\lambda$ i $|\rho_2|\lambda$ są nieskończenie małe na podstawie równania (5), stosunek ich nie jest nieskończenie mały, a więc trzecia suma nie jest nieskończenie małą. Możemy ją przekształcić w następujący sposób:

$$\sum_{\lambda=1-\rho_2}^{\infty} \frac{|\alpha_1|\lambda|\alpha_2|\lambda\ldots|\alpha_n\lambda x^\lambda}{|1|\lambda|\rho_2|\lambda\ldots|\rho_n|\lambda} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{|\alpha_1|\lambda+1-\rho_2\,|\alpha_2|\lambda+1-\rho_2\ldots|\alpha_n|\lambda+1-\rho_2\, x^{\lambda+1-\rho_2}}{|1|\lambda+1-\rho_2\,|\rho_2\,\lambda+1-\rho_2\ldots|\rho_n|\lambda+1-\rho_2}$$

Uwzględniając zaś, że:

$$|\alpha_s|\lambda+1-\rho_2 = |\alpha_s|_{1-\rho_2}\,|\alpha_s+1-\rho_2|\lambda$$

$$|\rho_s|\lambda+1-\rho_2 = |\rho_s\,1-\rho_2\;\rho_s+1-\rho_2|\lambda$$

i że na podstawie równania (5) mamy:

$$|\alpha_1|\lambda+1-\rho_2 = |\alpha_1|_{1-\rho_2}|\alpha_1+1-\rho_2|_\lambda = (-1)^{-\alpha_1}|1|_{-\alpha_1}\varepsilon\,1\,_{\alpha_1-\rho_2}|\alpha_1+1-\rho_2|\lambda, \varepsilon=0$$

$$|\rho_2|\lambda+1-\rho_2 = \rho_2|_{1-\rho_2}|\rho_2+1-\rho_2|\lambda = (-1)^{-\rho_2}|1\,_{-\rho_2}\varepsilon'|1|\lambda, \qquad \varepsilon'=0$$

dostaniemy:

$$\sum_{\lambda=1-\rho_2}^{\infty} \frac{|\alpha_1|\lambda|\alpha_2|\lambda\ldots|\alpha_n|\lambda\, x^\lambda}{|1|\lambda\,\rho_2|\lambda\ldots|\rho_n|\lambda} = \frac{(-1)^{-\alpha_1}\,1|_{-\alpha_2}\varepsilon\,|1|_{\alpha_1-\rho_2}|\alpha_2|_{1-\rho_2}\ldots|\alpha_n\,1-\rho_2 x^{1-\rho_2}}{(-1)^{-\rho_2}\,|1|_{-\rho_2}\varepsilon'|1'_{1-\rho_2}\;|\rho_2|_{1-\rho_2}\ldots|\rho_n|_{1-\rho_2}} \cdot$$

$$\cdot \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{|\alpha_1+1-\rho_2|\lambda\,|\alpha_2+1-\rho_2|\lambda\ldots|\alpha_n+1-\rho_2|x^\lambda}{|1|_\lambda\,|2-\rho_2\,\lambda\ldots|\rho_n+1-\rho_2|\lambda} =$$

$$= C x^{1-\rho_2} F(\alpha_1+1-\rho_2, \alpha_2+1-\rho_2, \ldots \alpha_n+1-\rho_2; 2-\rho_2, \rho_3+1-\rho_2, \ldots \rho_n+1-\rho; x)$$

przyczem C jest stałą dowolną.

Wstawiając to w równanie (7), otrzymamy:

$$F(x_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n; \rho_2, \ldots \rho_n; x)_{0,\infty} = F\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n; \rho_2 \ldots \rho_n; x)_{0,-\alpha_1} +$$

$$+ C x^{1-\rho_2} F(\alpha_1+1-\rho_2, \alpha_2+1-\rho_2, \ldots \alpha_n+1-\rho_2; 2-\rho_2, \ldots \rho_n+1-\rho_2; x).$$

Niech teraz wszystkie argumenta $\alpha_1\,\alpha_2 \ldots \alpha_n, \rho_2\,\rho_3 \ldots \rho_n)$ będą całkowite odjemne, a ich bezwzględne wartości niech spełniają warunek:

$$|\alpha_{r_1}| < |\rho_{s_1}| < |\alpha_{r_2}| < \rho_{s_2}| < \ldots < |\alpha_{r_{n-1}}| < |\rho_{s_{n-1}}| < |\alpha_{r_n}| \qquad (8)$$

wówczas postępując w ten sam sposób, co poprzednio, dostaniemy:

$$
\begin{aligned}
F(\alpha_1,\alpha_2\ldots\alpha_n;\rho_2\rho_3\ldots\rho_n;x)_{\infty} &= F(\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n;\rho_2\rho_3\ldots\rho_n;x)_{\sigma-\alpha_{r_1}} + \\
&+ C_1 x^{\iota-\rho_{r_1}}\, F(\alpha_1+1-\rho_{r_1},\ \alpha_2+1-\rho_{r_1},\ldots\alpha_n+1-\rho_{r_1};\ 2-\rho_{r_1},\ \rho_2+1-\rho_{r_1},\ldots\rho_n+1-\rho_{r_1};\ x)_{\sigma,\rho_{r_1}}{}^{\iota-\alpha} \\
&+ C_2 x^{\iota-\rho_{r_2}}\, F(\alpha_1+1-\rho_{r_2},\ \alpha_2+1-\rho_{r_2},\ldots\alpha_n+1-\rho_{r_2};\ 2-\rho_{r_2},\ \rho_2+1-\rho_{r_2},\ldots\rho_n+1-\rho_{r_2};\ x)_{\sigma,\rho_{r_2}}{}^{\iota-\alpha_{r_2}} \qquad (9) \\
&+ \ldots \\
&+ C_{n-1} x^{\alpha_{r_{n-1}}} F(\alpha_1+1-\rho_{r_{n-1}},\alpha_2+1-\rho_{r_{n-1}},\ldots+1-\rho_{r_{n-1}};2-\rho_{r_{n-1}};\rho_2+1-\rho_{r_{n-1}},\ldots\rho_n+1-\rho_{r_{n-1}};x)_{\sigma,\rho_{r_{n-1}}}{}^{\iota-\alpha_{r_n}}
\end{aligned}
$$

przyczem $C_1, C_2 \ldots C_{n-1}$ są stałe dowolne, $\alpha_{r_1}, \alpha_{r_2} \ldots \alpha_{r_n}$ przedstawiają pewne przemiany liczb $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n$, a $\rho_{r_1}, \rho_{r_2} \ldots \rho_{r_n}$ przemiany liczb $\rho_2, \rho_3 \ldots \rho_n$.

A więc, gdy argumenta α i ρ są wszystkie całkowite odjemne, i spełniają warunek (8), wówczas szereg nieskończony $F(\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n;\ \rho_2, \rho_3 \ldots \rho_n;\ x)_{\sigma\infty}$ rozpada się na n szeregów, które wszystkie są funkcyami całkowitemi wymiernemi o stopniach coraz to wyższych. Szeregi te są wszystkie różne od siebie i żaden z nich nie da się wyrazić liniowo przez inne.

Lecz szeregi te pozostają i wtedy niezależne od siebie i żaden z nich nie da się wyrazić liniowo przez inne, gdy argumenta $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n, \rho_2, \rho_3 \ldots \rho_n$ są ogólne, (wymierne ułamkowe, niewymierne lub zespolone), a żadna z różnic $\rho_r - \rho_s$ nie jest całkowita.

(W tym przypadku oczywiście szeregi są nieskończone).

Szeregi te tworzą układ zasadniczy całek pewnego równania różniczkowego liniowego rzędu n^{tego}, należący do punktu $x = 0$.

Wszystkie szeregi (9) mogą być przedstawione w jednej formie:

$$
\begin{aligned}
&x^{\iota-\rho_r}\, F(\alpha_1+1-\rho_r,\ \alpha_2+1-\rho_r,\ldots\alpha_n+1-\rho_r;\ 2-\rho_r,\ldots\rho_n+1-\rho_r;\ x) = \\
(10)\qquad &= x^{\iota-\rho_r} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu+1-\rho_r|_\lambda}{|\rho_\mu+1-\rho_r|_\lambda}\, x^\lambda, \quad \rho_1 = 1,\ r = 1, 2, \ldots n.
\end{aligned}
$$

Uważajmy teraz szereg $F(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n; \rho_2, \rho_3, \dots \rho_n; x)$ za sumę wziętą od $-\infty$ do $+\infty$, wtedy dostaniemy:

$$F(\alpha_1,\alpha_2,\dots\alpha_n;\rho_2,\rho_3,\dots\rho_n;x)_{-\infty,+\infty} = \sum_{-\infty}^{+\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu|_\lambda x^\lambda}{|\rho_\mu|_\lambda} = \tag{11}$$
$$= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu|_\lambda x^\lambda}{|\rho_\mu|_\lambda} + \sum_{\lambda=-1}^{-\infty} \frac{|\alpha_\mu|_\lambda}{|\rho_\mu|_\lambda} x^\lambda, \qquad \rho_1 = 1.$$

W drugiej sumie po prawej stronie w (11) znajduje się w wyrazach dzielnik $|1|_{-\lambda}$, który na podstawie (3) jest nieskończenie wielki, a gdy żaden z argumentów $\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n$ nie jest całkowity dodatny wtedy wszystkie wyrazy tej sumy są zerami i cała suma jest zerem. A więc mamy w tym przypadku:

$$F(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n; \rho_2, \rho_3 \dots \rho_n; x)_{-\infty,-\infty} = F(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n; \rho_1, \rho_3 \dots \rho_n; x)_{0,\infty}.$$

Przyjmijmy teraz α_1 całkowite dodatne. Wtedy na podstawie (6) w drugiej sumie w (11) obok dzielnika $1_{|-\lambda}$ nieskończenie wielkiego będzie także $\alpha_{1|-\lambda}$ nieskończenie wielkie dla $\lambda > \alpha_1$. Początkowe więc wyrazy tej sumy są zerami, ale dalsze, począwszy od wyrazu opatrzonego znaczkiem $\lambda = -\alpha_1$, nie są zerami. Mamy przeto:

$$F(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n; \rho_2, \dots \rho_n; x)_{-\infty,+\infty} = F(\alpha_1, \alpha_2, \dots \alpha_n; \rho_2, \dots \rho_n; x)_{0,\infty} + \tag{12}$$
$$+ \sum_{\lambda=-\alpha_1}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu|_\lambda x^\lambda}{|\rho_\mu|_\lambda}, \quad \rho_1 = 1.$$

Przekształćmy ostatnią sumę w (12); to uwzględniając, że według (2), $\alpha_{-\lambda} = \frac{(-1)^\lambda}{1-\alpha|_\lambda}$, dostaniemy:

$$\sum_{\lambda=-\alpha_1}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu|_\lambda x^\lambda}{|\rho_\mu|_\lambda} = \sum_{\lambda=\alpha_1}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{\alpha_{\mu|-\lambda} x^\lambda}{|\rho_\mu|_{-\lambda}} = \sum_{\lambda=\alpha_1}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|1-\rho_\mu|_\lambda x^\lambda}{1-\alpha_\mu|_\lambda} =$$
$$= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|1-\rho_\mu|_{\lambda+\alpha_1} x^{-\lambda-\alpha_1}}{|1-\alpha_\mu|_{\lambda+\alpha_1}} = \prod_{\mu=1}^{n} \frac{1-\rho_\mu|_{\alpha_1} x^{-\alpha_1}}{1-\alpha_\mu|_{\alpha_1}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_1+1-\rho_\mu|_\lambda x^{-\lambda}}{\alpha_1+1-\alpha_\mu|_\lambda} =$$
$$= C x^{-\alpha_1} F(\alpha_1, \alpha_1+1-\rho_2, \dots \alpha_1+1-\rho_n; \alpha_1+1-\alpha_2, \dots \alpha_1+1-\alpha_n; x^{-1})$$

a wstawiając to w (12), dostaniemy:

$$F(\alpha_1,\alpha_2,\dots\alpha_n;\rho_2\dots\rho_n;x)_{-\infty,+\infty} = F(\alpha_1,\alpha_2,\dots\alpha_n;\rho_2\dots\rho_n;x) +$$
$$+ C x^{-\alpha_1} F(\alpha_1, \alpha_1+1-\rho_2, \dots \alpha_1+1-\rho_n; \alpha_1+1-\alpha_2, \dots \alpha_1+1-\alpha_n; x^{-1}).$$

A gdy w szeregu $x^{-\alpha_1} F(\alpha_1, \alpha_1 + 1 - \rho_2, \dots \alpha_1 + 1 - \rho_n; \alpha_1 + 1 - \alpha_2 \dots \alpha_1 + 1 - \alpha_n; x^{-1})$ przyjmiemy, że argumenta $\alpha_1, \alpha_1 + 1 - \rho_2 \dots \alpha_1 + 1 - \rho_n$; i $\alpha_1 + 1 - \alpha_2, \dots \alpha_1 + 1 - \alpha_n$ są całkowite odjemne, a przytem spełniają warunki:

$$(13) \quad \begin{aligned} &|\alpha_1 + 1 - \rho_{r_1}| < |\alpha_1 + 1 - \alpha_{s_1}| < |\alpha_1 + 1 - \rho_{r_2}| < \dots \\ &\dots < |\alpha_1 + 1 - \rho_{r_{n-1}}| < |\alpha_1 + 1 - \alpha_{s_{n-1}}| < |\alpha_1 + 1 - \rho_{r_n}| \end{aligned}$$

to postępując jak poprzednio dostaniemy:

$$\begin{aligned} (20) \quad & x^{-\alpha_1} F(\alpha_1, \alpha_1 + 1 - \rho_2, \dots \alpha_1 + 1 - \rho_n; \alpha_1 + 1 - \alpha_2, \dots \alpha_1 + 1 - \alpha_n; x^{-1})_{0,\infty} \\ = \; & x^{-\alpha_1} F(\alpha_1, \alpha_1 + 1 - \rho_2, \dots \alpha_1 + 1 - \rho_n; \alpha_1 + 1 - \alpha_2, \dots \alpha_1 + 1 - \alpha_n; x^{-1})_{0,\infty} (\alpha_1 + s - \rho_{r_1}) + \\ + C_1 \; & x^{-\alpha_{s_1}} F(\alpha_{s_1}, \alpha_{s_1} + 1 - \rho_2, \dots \alpha_{s_1} + 1 - \rho_n; \alpha_{s_1} + 1 - \alpha_1, \dots \alpha_{s_1} + 1 - \alpha_n; x^{-1})_{0,\infty} (\alpha_{s_1} + s - \rho_{r_2}) + \\ + C_2 \; & x^{-\alpha_{s_2}} F(\alpha_{s_2}, \alpha_{s_2} + 1 - \rho_2, \dots \alpha_{s_2} + 1 - \rho_n; \alpha_{s_2} + 1 - \alpha_1, \dots \alpha_{s_2} + 1 - \alpha_n; x^{-1})_{0,\infty} (\alpha_{s_2} + s - \rho_{r_3}) + \\ & \vdots \\ + C_{n-1} \; & x^{-\alpha_{s_{n-1}}} F(\alpha_{s_{n-1}}, \alpha_{s_{n-1}} + 1 - \rho_2, \dots \alpha_{s_{n-1}} + 1 - \rho_n; \alpha_{s_{n-1}} + 1 - \alpha_1, \dots \alpha_{s_{n-1}} + 1 - \alpha_n; x^{-1})_{0,\infty} (\alpha_{s_{n-1}} + s - \rho_n) \end{aligned}$$

przyczem $C_1, C_2 \dots C_{n-1}$ są stałemi dowolnemi, a argumenta $\alpha_{s_1}, \alpha_{s_2} \dots \alpha_{s_{n-1}}$ tworzą przemiany argumentów $\alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_n$, to tak samo $\rho_{r_1}, \rho_{r_2} \dots \rho_{r_n}$ przemiany argumentów $1, \rho_2 \dots \rho_n$.

Szereg $x^{-\alpha_1} F(\alpha_1, \alpha_1 + 1 - \rho_2, \dots \alpha_1 + 1 - \rho_n; \alpha_1 + 1 - \alpha_n \dots \alpha_1 + 1 - \alpha_n; x^{-1})_{0\infty}$ rozpada się więc w tym przypadku na n szeregów, które są funkcyami całkowitemi, wymiernemi, niezależnemi od siebie. Te szeregi pozostają i wtedy niezależnymi od siebie, gdy argumenta α i ρ są ogólne, a żadna z różnic $\alpha_r - \alpha_s$ nie jest całkowita. (Oczywiście, że wtedy szeregi te są nieskończone). Szeregi te tworzą układ zasadniczy całek pewnego równania różniczkowego liniowego rzędu n^{tego} z otoczenia punktu $x = \infty$.

Szeregi (14) możemy przedstawić w jednej formie:

$$x^{-\alpha_s} F(\alpha_s, \alpha_s + 1 - \rho_2, \dots \alpha_s + 1 - \rho_n; \alpha_s + 1 - \alpha_1, \dots \alpha_s + 1 - \alpha_n; x^{-1}) =$$

$$= x^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_s + 1 - \rho_\mu|_\lambda}{|\alpha_s + 1 - \alpha_\mu|_\lambda} x^{-\lambda}, \qquad \rho_1 = 1, \; s = 1, 2, \dots n$$

II.

Szereg hypergeometryczny $F(\alpha_1 . \alpha_2 \dots \alpha_n; \rho_2, \rho_3 \dots \rho_n; x)$ czyni zadość równaniu różniczkowemu liniowemu jednorodnemu rzędu n^{tego} postaci:

$$x^{n-1}(x-1)\frac{d^n y}{dx^n}+x^{n-2}(a_1 x-r_1)\frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}}+\ldots+x(a_{n-2}x-r_{n-2})\frac{d^2y}{dx^2}+$$
$$+(a_{n-1}x-r_{n-1})\frac{dy}{dx}+a_n y=0\ ^1) \qquad (A)$$

Spółczynniki $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$ są funkcyami symetrycznemi n elementów $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n$, tak samo spółczynniki $r_1, r_2 \ldots r_{n-1}$ są funkcyami symetrycznemi $n-1$ elementów $\rho_2, \rho_3 \ldots \rho_n$.

Najprościej można te spółczynniki określić w następujący sposób:

Równaniu różniczkowemu liniowemu Cauchyego

$$x^n\frac{d^n z}{dx^n}+a_1 x^{n-1}\frac{d^{n-1}z}{dx^{n-1}}+\ldots+a^{n-2}x^2\frac{d^2z}{dx^2}+a_{n-1}x\frac{dz}{dx}+a_n z=0$$

czyni zadość układ n całek równania:

$$z_1=x^{-\alpha_1},\ z_2=x^{-\alpha_2}\ldots z_n=x^{-\alpha_n}$$

podobnie równaniu różniczkowemu Cauchyego:

$$x^{n-1}\frac{d^{n-1}u}{dx^{n-1}}+r_1 x^{n-2}\frac{d^{n-2}u}{dx^{n-2}}+\ldots+r_{n-2}x\frac{du}{dx}+r_{n-1}u=0$$

czyni zadość układ $n-1$ całek szczególnych:

$$u_1=x^{-\rho_2},\ u_2=x^{-\rho_3},\ldots u_{n-1}=x^{-\rho_n}.$$

Do stopniowego obliczania spółczynników a i r równań różniczkowych postaci (A) rzędów coraz to wyższych może posłużyć następująca okoliczność:

Jeżeli równaniu różniczkowemu rzędu $n-1^{go}$

$$x^{n-2}(x-1)\frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}}+x^{n-3}(a'_1 x-r'_1)\frac{d^{n-2}y}{dx^{n-2}}+\ldots+x(a'_{n-3}x-r'_{n-3})\frac{d^2y}{dx^2}+$$
$$+(a'_{n-2}x-r'_{n-2})\frac{dy}{dx}+a'_{n-1}y=0, \qquad (A')$$

czyni zadość szereg hypergeometryczny $F(\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_{n-1}; \rho_2, \rho_3, \ldots \rho_{n-1}; x)$ rzędu $(n-1)$, natenczas między spółczynnikami a i r równania różniczkowego (A) a spółczynnikami a' i r' równania różniczkowego (A') zachodzą następujące związki:

[1]) J. Thomae. l. c. Goursat. l. c.

$$a_k = a'_k + (\alpha_n + n - k)\, a'_{k-1} \quad , \qquad k = 1, 2 \ldots n$$
$$r_k = r'_k + (\rho_n + n - 1 - k)\, r'_{k-1}, \qquad k = 1, 2 \ldots n-1,$$

przyczem:

$$a_0 = a'_0 = r_0 = r'_0 = 1 \quad \text{a} \quad a'_n = r'_{n-1} = 0.$$

Do bezpośredniego obliczania spółczynników a_k i r_k posłużyć mogą wzory:

$$a_k = f_k(n) + f_{k-1}(n-1)\, A_1 + f_{k-2}(n-2)\, A_2 + \ldots + f_1(n-k+1)\, A_{k-1} + A_k$$
$$r_k = f_k(n-1) + f_{k-1}(n-2)\, R_1 + f_{k-2}(n-3)\, R_2 + \ldots + f_1(n-k)\, R_{k-1} + R_k$$

przyczem A_k i R_k są elementarnemi funkcyami symetrycznemi elementów $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$, względnie $\rho_2, \rho_3, \ldots \rho_n$, a więc:

$$A_k = S(\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_k), \quad R_k = S(\rho_2, \rho_3 \ldots \rho_{k+1}),$$

a liczby stałe $f_k(p)$ wyrażają się związkiem

$$f_k(p) = \sum_{\mu=0}^{p-1-k} (-1)^\mu \frac{(p-k-\mu)^{p-1}}{(p-1-k-\mu)!\mu!}.$$

Między trzema liczbami $f_k(p)$, $f_k(p-1)$ i $f_{k-1}(p-1)$ zachodzi związek:

$$f_k(p) = f_k(p-1) + (p-k)\, f_{k-1}(p-1),$$

który może posłużyć do stopniowego obliczania $f_k(p)$.

W szczególności mamy:

$$f_0(p) = 1$$
$$f_1(p) = \binom{p}{2}$$
$$f_2(p) = \binom{p}{3} \frac{3p-5}{4}$$
$$f_3(p) = \binom{p}{4} \left(\frac{p-2}{2}\right)$$
$$f_4(p) = \binom{p}{5} \frac{15p^3 - 150p^2 + 485p - 502}{48}$$
$$f_5(p) = \binom{p}{6} \left(\frac{p-4}{2}\right) \frac{3p^2 - 23p + 38}{8}$$

Obszernie obliczaniem spółczynników a_k i r_k równania różniczkowego (A) zajmuje się L. Pochhammer[1]).

[1]) L. Pochhammer: Ueber die Differentialgleichung der allgemeinen hypergeometrischen Reihe mit zwei endlichen singulären Punkten. Crellés Journal Bd. 102.

Układ zasadniczy całek równania różniczkowego (A) z otoczenia punktu $x = 0$ jest następujący:

$$y_{0r} = x^{1-\rho_r} F(\alpha_1 + 1 - \rho_r, \alpha_2 + 1 - \rho_r, \ldots \alpha_n + 1 - \rho_r; 2 - \rho_r, \rho_2 + 1 - \rho_r, \ldots \rho_n + 1 - \rho_r; x) =$$

$$= x^{1-\rho_r} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu + 1 - \rho_r|_\lambda}{|\rho_\mu + 1 + \rho_r|_\lambda} x^\lambda, \quad r = 1, 2, \ldots n, \ \rho_1 = 1 \qquad (1)$$

zaś z otoczenia punktu $x = \infty$

$$y_{\infty s} = x^{-\alpha_s} F(\alpha_s, \alpha_s + 1 - \rho_2, \ldots \alpha_s + 1 - \rho_r; \alpha_s + 1 - \alpha_1, \alpha_s + 1 - \alpha_2, \ldots \alpha_s + 1 - \alpha_n; x^{-1}) =$$

$$= x^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_s + 1 - \rho_\mu|_\lambda}{|\alpha_s + 1 - \alpha_\mu|_\lambda} x^\lambda, \quad \rho_1 = 1, \ s = 1, 2, \ldots n. \qquad (2)$$

Niech y_{0r} i $y_{\infty s}$ oznaczają funkcye analityczne, których elementami są szeregi (1) i (2), natenczas układ zasadniczy całek $[y_{0r}]$ musi się dać wyrazić liniowo przez układ zasadniczy całek $[y_{\infty s}]$, i na odwrót.

Istnieją zatem związki:

$$y_{0r} = \sum_{s=1}^{n} a_{rs} \, y_{\infty s}, \quad r = 1, 2, \ldots n \qquad (3)$$

i

$$y_{\infty s} = \sum_{r=1}^{n} a'_{sr} \, y_{0r}, \quad s = 1, 2, \ldots n. \qquad (4)$$

W celu oznaczenia spółczynników podstawień a_{rs} i a'_{sr} $(r, s = 1, 2 \ldots n)$ przyjmijmy, że jeden z argumentów $\alpha_s + 1 - \rho_r$ jest liczbą całkowitą odjemną.

Wówczas całka szczególna:

$$y_{0r} = x^{1-\rho_r} F(\alpha_1 + 1 - \rho_r, \alpha_2 + 1 - \rho_r, \ldots \alpha_n + 1 - \rho_r; 2 - \rho_r, \rho_2 + 1 - \rho_r, \ldots \rho_n + 1 - \rho_r; x) =$$

$$= x^{1-\rho_r} \sum_{\lambda=0}^{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu + 1 - \rho_r|_\lambda}{|\rho_\mu + 1 - \rho_r|} x^\lambda, \quad \rho_1 = 1$$

jest iloczynem czynnika $x^{1-\rho_r}$ i funkcyi całkowitej wymiernej stopnia $-(\alpha_s + 1 - \rho_r)$ zmiennej x, zaś całka szczególna:

$$y_{\infty s} = x^{-\alpha_s} F(\alpha_s, \alpha_s + 1 - \rho_2, \ldots \alpha_s + 1 - \rho_n; \alpha_s + 1 - \alpha_1, \alpha_s + 1 - \alpha_2, \ldots \alpha_s + 1 - \alpha_n; x^{-1}) =$$

$$= x^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_s + 1 - \rho_\mu|_\lambda}{|\alpha_s + 1 - \alpha_\mu|_\lambda} x^{-\lambda}, \quad \rho_1 = 1$$

jest iloczynem czynnika $x^{-\alpha_s}$ i funkcyi całkowitej wymiernej stopnia $-(\alpha_s + 1 - \rho_r)$ argumentu $\frac{1}{x}$.

Obie całki y_{sr} i $y_{\infty s}$ różnią się jedynie czynnikiem stałym, a więc widocznie w r tem z pomiędzy równań (9), które wyraźnie wypiszemy:

$$y_{sr} = a_{r1} y_{\infty 1} + a_{r2} y_{\infty 2} + \ldots + a_{rs} y_{\infty s} + \ldots + a_{rn} y_{\infty n}$$

wszystkie spółczynniki $a_{r\sigma}$ dla $\sigma \neq s$ są zerami, a tylko spółczynnik a_{rs} nie jest równy zeru.

Podobnie w s^{tem} z pomiędzy równań (4) t. j. w równaniu:

$$y_{\infty s} = a'_{s1} y_{s1} + a'_{s2} y_{s2} + \ldots + a'_{sr} y_{sr} + \ldots + a'_{sn} y_{sr}$$

wszystkie spółczynniki $a_{s\tau}$ dla $\tau \neq r$ są zerami, a tylko spółczynnik a_{sr} nie jest równy zeru.

A więc w przypadku. gdy $\alpha_s + 1 - \rho_r$ jest liczbą całkowitą odjemną, dostajemy:

$$(5) \qquad y_{sr} = a_{rs} y_{\infty s} \quad \text{i} \quad y_{\infty s} = a'_{sr} y_{sr}$$

a_{rs} jest spółczynnikiem przy $x^{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}$ w wielomianie:

$$F(\alpha_1 + 1 - \rho_r, \alpha_2 + 1 - \rho_r, \ldots \alpha_n + 1 - \rho_r; 2 - \rho_r \rho_2 \cdot 1 - \rho_r, \ldots \rho_n + 1 - \rho_r; x)_{0, -(\alpha_s + 1 - \rho_r)}$$

a a'_{sr} jest spółczynnikiem przy $x^{(\alpha_s + 1 - \rho_r)}$ w wielomianie:

$$F(\alpha_r, \alpha_s + 1 - \rho_r, \ldots \alpha_s + 1 - \rho_n; \alpha_s + 1 - \alpha_1, \alpha_s + 1 - \alpha_2, \ldots \alpha_s + 1 - \alpha_n; x^{-1})$$

a więc mamy:

$$a_{rs} = \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu + 1 - \rho_r|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}}{|\rho_\mu + 1 - \rho_r|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}}$$

i (6)

$$a'_{sr} = \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_s + 1 - \rho_\mu|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}}{|\alpha_s + 1 - \rho_\mu|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}}, \quad \rho_1 = 1.$$

Z równań (5) wynika, że $a_{rs} a'_{rs} = 1$, co można stwierdzić rachunkiem, podstawiając za a_{rs} i a'_{sr} wartości (6).

Spółczynnikom a_{rs} i a'_{sr} możemy dać inną ogólniejszą postać. Albowiem:

gdy $\mu = s$, to $|\alpha_\mu + 1 - \rho_r|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = (\alpha_\mu + 1 - \rho_r)(\alpha_\mu + 2 - \rho_r)\ldots(\alpha_\mu - \alpha_s - 1) =$

$$= \frac{\Gamma(\alpha_\mu - \alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\alpha + 1 - \rho_r)}$$

$$|\alpha_s + 1 - \alpha_\mu|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_\mu)} = (\alpha_s + 1 - \alpha_\mu)(\alpha_s + 2 - \alpha_\mu)\ldots(\rho_r - \alpha_\mu - 1) =$$

$$= \frac{\Gamma(\rho_r - \alpha_\mu)}{\Gamma(\alpha_s + 1 - \alpha_\mu)},$$

gdy

$$\mu = s \text{ to } |\alpha_s + 1 - \rho_r|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = (-1)^{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} |1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = e^{-\pi i - (\alpha_s + 1 - \rho_r)} |1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}$$

$$|\alpha_s + 1 - \alpha_s|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = |1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)},$$

a tak samo:

gdy $\mu = r$ to: $|\rho_\mu + 1 - \rho_r|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = (\rho_\mu + 1 - \rho_r)(\rho_\mu + 2 - \rho_r)\ldots(\rho_\mu - \alpha_s - 1) =$

$$= \frac{\Gamma(\rho_\mu - \alpha_s)}{\Gamma(\rho_\mu + 1 - \rho_r)}$$

$$|\alpha_s + 1 - \rho_\mu|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = (\alpha_s + 1 - \rho_\mu)(\alpha_s + 2 - \rho_\mu)\ldots(\rho_r - \rho_\mu - 1) =$$

$$= \frac{\Gamma(\rho_r - \rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s + 1 - \rho_r)},$$

gdy $\mu = r$ to: $|\rho_r + 1 - \rho_r|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = |1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}$

$$|\alpha_s + 1 - \rho_r|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = (-1)^{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} |1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} =$$

$$= (-1)^{\alpha_s + 1 - \rho_r} |1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} = e^{\pi i(\alpha_s + 1 - \rho_r)} |1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}.$$

a gdy te związki uwzględnimy w równaniach (6), to dostaniemy:

$$a_{rr} = \frac{\Gamma(\alpha_1 - \alpha_s)}{\Gamma(\alpha_1 + 1 - \rho_r)} \frac{\Gamma(\alpha_2 - \alpha_s)}{\Gamma(\alpha_2 + 1 - \rho_r)} \ldots \frac{\Gamma(\alpha_{s-1} - \alpha_s}{\Gamma(\alpha_{s-1} + 1 - \rho_r)} e^{-\pi i(-\alpha_s + 1 - \rho_r)} |1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)} \frac{\Gamma(\alpha_{s+1} - \alpha_s)}{\Gamma(\alpha_{s+1} + 1 - \rho_r)} \ldots \frac{\Gamma(\alpha_n - \alpha_s)}{\Gamma(\alpha_n + 1 - \rho_r)} \cdot$$

$$\cdot \frac{\Gamma(\rho_1 + 1 - \rho_r)\Gamma(\rho_2 + 1 - \rho_r)\ldots\Gamma(\rho_{r-1} + 1 - \rho_r)}{\Gamma(\rho_1 - \alpha_s)\ \Gamma(\rho_2 - \alpha_s)\ \ldots\ \Gamma(\rho_{r-1} - \alpha_s)} \cdot \frac{1}{|1|_{-(\alpha_s + 1 - \rho_r)}} \cdot \frac{\Gamma(\rho_{r+1} + 1 - \rho_r)\ldots\Gamma(\rho_n + 1 - \rho_r)}{\Gamma(\rho_{r+1} - \alpha_s)\ \ldots\ \Gamma(\rho_n - \alpha_s)} \cdot \rho_1 = 1$$

i

$$a'_{sr}=\frac{\Gamma(\rho_r-\rho_1)\quad\Gamma(\rho_r-\rho_2)\ \dots\ \Gamma(\rho_r-\rho_{r-1})}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_1)\Gamma(\alpha_s+1-\rho_2)\dots\Gamma(\alpha_s+1-\rho_{r-1})}e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\left|\frac{1}{-(\alpha_s+1-\rho_r)}\right|\frac{\Gamma(\rho_r-\rho_{r+1})\ \dots\ \Gamma(\rho_r-\rho_n)}{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_{r+1})\dots\Gamma(\alpha_s+1-\rho_n)}\cdot$$

$$\cdot\frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_1)\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_2)\dots\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_{s-1})}{\Gamma(\rho_r-\alpha_1)\quad\Gamma(\rho_r-\alpha_1)\ \dots\ \Gamma(\rho_r-\alpha_{s-1})}\left|\frac{1}{-(\alpha_s+1-\rho_r)}\right|\frac{1}{}\cdot\frac{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_{s+1})\dots\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_n)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_{s-1})\ \dots\ \Gamma(\rho_r-\alpha_n)},\ \rho_1=1$$

(7)

$$a_{rs}=e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)},\ \rho_1=1$$

$$a'_{sr}=e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\rho_r-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)},\ \rho_1=1$$

Kreska przy $\prod$ i litera r lub s wewnątrz $\prod$ umieszczona ma przypominać, że w tym iloczynie opuszczony jest czynnik odpowiadający $\mu=r$ względnie $\mu=s$. W dalszym ciągu niniejszej rozprawy będą te symbole miały to samo znaczenie. A więc $\prod_{\mu=1}^{n}{}'$ oznaczać będzie, że w tym iloczynie $\mu\neq r$, $\sum_{\mu=1}^{n}{}'$ oznaczać będzie, że w tej sumie $\mu\neq r$, wreszcie $\prod_{\mu\nu}$ oznaczać będzie, że w tym iloczynie ani μ ani ν nie przybierają wartości r, czyli że:

$$\mu\neq r \text{ a również } \nu\neq r.$$

Jak widzimy, formy (7) na spółczynniki podstawień a_{rs} i a'_{sr} są ogólniejsze, niż formy (6), które mieszczą się w nich jako przypadki szczególne. Nie wymagają one tak, jak formy (6) do możliwości swego istnienia, żeby argument $\alpha_s+1-\rho_r$ był liczbą całkowitą odjemną; z drugiej strony iloczyn spółczynników a_{rs} i a'_{sr} przedstawionych formą (7) tylko pod pewnymi warunkami jest równy 1; np. wtedy, gdy $\alpha_s+1-\rho_\nu$ jest liczbą całkowitą odjemną.

Jak skonstatowaliśmy poprzednio, spółczynniki $a_{r1}a_{r2}\dots a_{rs}\dots a_{rn}$ mają tę własność, że gdy $\alpha_s+1-\rho_r$ jest liczbą całkowitą odjemną, wszystkie spółczynniki $a_{r\sigma}$ dla $\sigma\neq s$ są zerami, a tylko spółczynnik a_{rs} ma formę (7); tak samo i spółczynnik $a'_{s1}a'_{s2}\dots a'_{sr}\dots a'_{sn}$ mają własność, że w tym przypadku wszystkie $a'_{s\tau}$ dla $\tau\neq r$ są zerami, a tylko spółczynnik a'_{sr} ma drugą formę (7).

Tę własność uwzględnimy w zupełności, gdy wszystkim spółczynnikom a_{rs} damy pierwszą formę (7), a wszystkim spółczynnikom a'_{sr} damy drugą formę (7), czyli gdy do równań (7) dołożymy jeszcze równanie:

$$(r, s = 1, 2 \ldots n).$$

Mamy zatem następujące związki:

$$y_{or} = \sum_{s=1}^{n} a_{rs}\, y_{\infty s}; \qquad r = 1, 2, \ldots n \tag{3}$$

$$y_{\infty s} = \sum_{r=1}^{n} a'_{sr}\, y_{or}; \qquad s = 1, 2, \ldots n \tag{4}$$

przy czem:

$$a_{rs} = e^{-\pi i(\alpha_s + 1 - \rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu - \alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu + 1 - \rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu + 1 - \rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu - \alpha_s)}$$

$$a'_{sr} = e^{\pi i(\alpha_s + 1 - \rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_r - \rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s + 1 - \rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\alpha_s + 1 - \alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r - \alpha_\mu)} \qquad (r, s = 1, 2, \ldots n) \tag{7}$$

Spółczynniki podstawień a'_{sr} zostały tu wyznaczone niezależnie od spółczynników a_{rs}, lecz można je także wyznaczyć z spółczynników a_{rs}.

Gdy bowiem w wyznaczniku podstawienia:

$$D = \begin{vmatrix} a_{11}, a_{12} \ldots a_{1n} \\ a_{21}, a_{22} \ldots a_{2n} \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ a_{n1}, a_{n2} \ldots a_{nn} \end{vmatrix}$$

minor należący do elementu a_{rs} oznaczymy przez A_{rs}, natenczas powinniśmy dostać $a'_{sr} = \frac{A_{rs}}{D}$.

W rzeczy samej wyznacznik podstawienia D wyraża się, jak to udowodnimy poniżej, wzorem:

$$D = e^{-\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n} \alpha_\mu + n - \sum_{\mu=1}^{n} \rho_\mu\right)} \frac{\prod(\rho_\mu - \rho_\nu)}{\prod(\alpha_\mu - \alpha_\nu)}, \quad \mu < \nu, \ (\mu, \nu = 1, 2, \ldots n), \ \rho_1 = 1 \tag{8}$$

$\prod(\rho_\mu - \rho_\nu)$ jest widocznie drugim pierwiastkiem wyróżnika równania wyznaczającego należącego do punktu $x = 0$, a $\prod(\alpha_\mu - \alpha_\nu)$ jest drugim pierwiastkiem wyróżnika równania wyznaczającego, należącego do punktu $x = \infty$ [1]).

Minor A_{rs} przedstawia się następującym wzorem:

$$A_{rs} = (-1)^{r+s} e^{-\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n}{}'' \alpha_\mu + n - 1 - \sum_{\mu=1}^{n}{}'' \rho_\mu\right)} \prod_{\mu=1}^{n}{}'' \frac{\Gamma(\rho_r + 1 - \rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s + 1 - \rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n}{}'' \frac{\Gamma(\alpha_s - \alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r - \rho_\mu)}$$

$$\cdot \frac{\prod_r{}''(\rho_\mu - \rho_\nu)}{\prod_s{}''(\alpha_\mu - \alpha_\nu)}, \quad \begin{matrix} \varepsilon_1 = 1 \\ \mu < \nu \\ (\mu, \nu = 1, 2, \ldots n) \end{matrix} \tag{9}$$

a gdy spółczynnik podstawienia a'_{rs} obliczymy według wzoru $a'_{rs} = \frac{A_{rs}}{D}$, to na a'_{rs} dostaniemy formę (7).

Związki (8) i (9) udowodnimy przez wnioskowanie z n na $n+1$. Dla $n = 2$, a więc dla układu elementów $\alpha_1, \alpha_2, 1, \rho_2$ związki (8) i (9) z pewnością zachodzą.

Przyjmijmy, że dla układu $2n$ elementów $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n, 1, \rho_2, \ldots \rho_n$ związki (8) i (9) zachodzą, to mamy udowodnić, że te związki zachodzą także dla układu $2n+2$ elementów $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n, \alpha_{n+1}, 1, \rho_2, \ldots \rho_n, \rho_{n+1}$.

Wyznacznik, który mamy wyznaczyć, jest:

$$D^{(n+1)} = \begin{vmatrix} a_{11}^{(n+1)} & a_{12}^{(n+1)} & a_{1,n+1}^{(n+1)} \\ a_{21}^{(n+1)} & a_{22}^{(n+1)} & a_{2,n+1}^{(n+1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n+1,1}^{(n+1)} & a_{n+1,2}^{(n+1)} & a_{n+1,n+1}^{(n+1)} \end{vmatrix}$$

elementa tego wyznacznika są:

---

[1]) Całki równania różniczkowego liniowego rzędu n^{tego} przedstawiają się w otoczeniu punktu α, w którym zachowują się regularnie w postaci: $y_r = (x-\alpha)^{\lambda_r} \Psi_r(x-\alpha)$, $r = 1, 2, \ldots n$, przyczem $\Psi_r(x-\alpha)$ są szeregi potęgowe o wyrazie wolnym nieznikającym. O całce y_r wyrażamy się, że w punkcie α należy do wykładnika λ_r, a równanie, które służy do wyznaczenia wykładników λ_r, do których całki w punkcie α należą, nazywa się równaniem wyznaczającem należącem do punktu α.

$$a_{rs}^{(n+1)} = e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n+1}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n+1} \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)},$$

$$\rho_1 = 1, (r, s = 1, 2, \ldots n, n+1).$$

Minor $A_{rs}^{(n+1)}$, który mamy wyznaczyć, wyrazi się wyznacznikiem rzędu n^{tego}.

$$A_{rs}^{(n+1)} = (-1)^{r+s} \begin{vmatrix} a_{11}^{(n+1)}, & a_{12}^{(n+1)} \ldots & a_{1,s-1}^{(n+1)}, & a_{1,s+1}^{(n+1)} \ldots & a_{1,n+1}^{(n+1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{r-1,1}^{(n+1)}, & a_{r-1,2}^{(n+1)} \ldots & a_{r-1,s-1}^{(n+1)}, & a_{r-1,s+1}^{(n+1)} \ldots & a_{r-1,n+1}^{(n+1)} \\ a_{r+1,1}^{(n+1)}, & a_{r+1,2}^{(n+1)} \ldots & a_{r+1,s-1}^{(n+1)}, & a_{r+1,s+1}^{(n+1)} \ldots & a_{r+1,n+1}^{(n+1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n+1,1}^{(n+1)}, & a_{n+1,2}^{(n+1)} \ldots & a_{n+1,s-1}^{(n+1)}, & a_{n+1,s+1}^{(n+1)} \ldots & a_{n+1,n+1}^{(n+1)} \end{vmatrix}$$

Elementa $a_{\tau\sigma}^{(n+1)}$ ($\tau \neq r$, $\sigma \neq s$) wyznacznika $A_{rs}^{(n+1)}$ możemy tak przedstawić:

$$a_{\tau\sigma} = e^{-\pi i(\alpha_\sigma+1-\rho_\tau)} \prod_{\mu=1}^{n+1}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_\sigma)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_\tau)} \prod_{\mu=1}^{n+1}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_\tau)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)} =$$

$$= \frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_\sigma)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\sigma)} \frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_\tau)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\tau)} \lambda_{\tau\sigma},$$

przy czem:

$$\lambda_{\tau\sigma} = e^{-\pi i(\alpha_\sigma+1-\rho_\tau)} \prod_{\mu=1}^{n+1}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_\sigma)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_\tau)} \prod_{\mu=1}^{n+1}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_\tau)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_\sigma)}, \quad \rho_1 = 1.$$

Z porównania elementów $\lambda_{\tau\sigma}$ z elementami:

$$a_{\tau\sigma}^{(n)} = e^{-\pi i(\alpha_\sigma+1-\rho_\tau)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_\sigma)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_\tau)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_\tau)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_\sigma)}$$

wyznacznika D przekonywamy się, że elementa $\lambda_{\rho\sigma}$ są w taki sam sposób utworzone z argumentów:

$$\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_{s-1}, \alpha_{s+1}, \ldots \alpha_n, \alpha_{n+1}, \rho_1 = 1, \rho_2, \ldots \rho_{r-1}, \rho_{r+1}, \ldots \rho_n, \rho_{n+1},$$

w jaki sposób elementa $a^{(n)}_{\tau\sigma}$ utworzone są z argumentów $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$, $\rho_1 = 1, \rho_2 \dots \rho_n$. W wyznaczniku A^{n+1}_{rs} możemy wyłączyć z wierszy poziomych czynniki:

$$\frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_1)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_1)}, \frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_2)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_2)} \dots \frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_{r-1})}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_{r-1})},$$

$$\frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_{r+1})}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_{r+1})} \dots \frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_{n+1})}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_{n+1})},$$

a z wierszy pionowych czynniki:

$$\frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_1)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_1)}, \frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_2)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_2)} \dots \frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_{s-1})}{\Gamma(\rho_r-\alpha_{s-1})}, \frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_{s+1})}{\Gamma(\rho_s-\alpha_{s+1})} \dots \frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_{n+1})}{\Gamma(\rho_r-\alpha_{n+1})},$$

a wtedy dostaniemy:

$$A^{(n+1)}_{rs} = (-1)^{r+s} \prod_{\mu=1}^{n+1}{}_r{}' \frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n+1}{}_s{}' \frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)} \cdot D_1 \qquad (10)$$

przy czem:

$$D_1 = \begin{vmatrix} \lambda_{11} & \dots \lambda_{1s-1}, & \lambda_{1s+1} & \dots \lambda_{1n+1} \\ \cdot & \dots \cdot & \cdot & \dots \cdot \\ \lambda_{r-1,1} & \dots \lambda_{r-1,s-1}, & \lambda_{r-1,s+1} & \dots \lambda_{r-1,n+1} \\ \lambda_{r+1,1} & \dots \lambda_{r+1,s-1}, & \lambda_{r+1,s+1} & \dots \lambda_{r+1,n+1} \\ \cdot & \dots \cdot & \cdot & \dots \cdot \\ \lambda_{n+1,1} & \dots \lambda_{n+1,s-1}, & \lambda_{n+1,s+1} & \dots \lambda_{n+1,n+1} \end{vmatrix}$$

lecz wobec powyżej objaśnionego znaczenia elementów $\lambda_{\tau\sigma}$ wyznacznik D_1 różni się tylko tem od wyznacznika D, że w nim argument α_s wyznacznika D został zastąpiony przez argument α_{n+1}, a argument ρ_r wyznacznika D został zastąpiony przez argument ρ_{n+1}. Skoro więc wyznacznik D według założenia wyraża się formą (8) to i wyznacznik D podobną formą się wyrazi.

$$D_1 = e^{-\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n+1}{}'_s \alpha_\mu + n - \sum_{\mu=1}^{n+1}{}'_r \rho_\mu\right)} \frac{\prod_r{}'(\rho_\mu-\rho_r)}{\prod_s{}'(\alpha_\mu-\alpha_r)}; \; \rho_1 = 1, \mu < \nu, (\mu_1 \nu = 1, 2 \dots n+1)$$

a gdy tę wartość za D_1 wstawimy w (10), to dostaniemy ostatecznie:

$$A_{r_0}^{(n+1)} =$$

$$=(-1)^{r+s}\prod_{\mu=1}^{n+1}{}'_r \frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)}\prod_{\mu=1}^{n+1}{}'_s \frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)} e^{-\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n+1}{}'_s \alpha_\mu + n - \sum_{\mu=1}^{n+1}{}'_r \rho_\mu\right)} \frac{\prod_r{}' \Gamma(\rho_\mu-\rho_\nu)}{\prod_s{}' \Gamma(\alpha_\mu-\alpha_\nu)},$$

$$\rho_1=1$$
$$\mu<\nu$$
$$(\mu,\nu=1,2,\ldots n+1)$$

który to związek jest zupełnie taki, jak w (9).

Udowodnimy teraz, że wyznacznik $D^{(n+1)}$ wyraża się formą (8). W tym celu wprowadźmy nowe dwa argumenta α_{n+2} i ρ_{n+2} i utwórzmy dwuznacznik:

$$D^{(n+2)} = \begin{vmatrix} a_{11}^{(n+2)}, & a_{12}^{(n+2)} & \ldots & a_{1\,n+1}^{(n+2)}, & a_{1\,n+2}^{(n+2)} \\ a_{21}^{(n+2)}, & a_{22}^{(n+2)} & \ldots & a_{2\,n+1}^{(n+2)}, & a_{2\,n+2}^{(n+2)} \\ \cdot & \cdot & & \cdot & \cdot \\ a_{n+1,1}^{(n+2)}, & a_{n+1,2}^{(n+2)} & \ldots & a_{n+1,n+1}^{(n+2)}, & a_{n+1,n+2}^{(n+2)} \\ a_{n+2,1}^{(n+2)}, & a_{n+2,2}^{(n+2)} & \ldots & a_{n+2,n+1}^{(n+2)}, & a_{n+2,n+2}^{(n+2)} \end{vmatrix}$$

Minor:

$$(11) \qquad A_{n+2,n+2}^{(n+2)} = \begin{vmatrix} a_{11}^{(n+2)}, & a_{12}^{(n+2)} & \ldots & a_{1,n+2}^{(n+2)} \\ a_{21}^{(n+2)}, & a_{22}^{(n+2)} & \ldots & a_{2,n+1}^{(n+2)} \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ a_{n+1,1}^{(n+2)}, & a_{n+1,2}^{(n+2)} & \ldots & a_{n+1,n+1}^{(n+2)} \end{vmatrix}$$

możemy wyrazić wzorem (9), który już został udowodniony, a więc będziemy mieli:

$$A_{n+2,\,n+2}^{(n+2)} =$$

$$(12) \quad = e^{-\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n+1}{}' \alpha_\mu + n + 1 - \sum_{\mu=1}^{n+1} \rho_\mu\right)} \prod_{\mu=1}^{n+1} \frac{\Gamma(\rho_{n+2}+1-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_{n+2}+1-\rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n+1} \frac{\Gamma(\alpha_{n+2}-\alpha_\mu)\prod(\rho_\mu-\rho_\nu)}{\Gamma(\rho_{n+2}-\alpha_\mu)\prod(\alpha_\mu-\alpha_\nu)},$$

$$\rho_1=1$$
$$\mu<\nu$$
$$(\mu,\nu=1,2,\ldots n+1)$$

Elementa wyznacznika (11) wyrazić można wzorem:

$$a_{\tau\sigma}^{(n+2)} = e^{-\pi i(\alpha_\sigma+1-\rho_\tau)} \prod_{\mu=1}^{\sigma} \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_\sigma)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_\tau)} \prod_{\mu=1}^{\tau} \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_\tau)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_\sigma)} =$$

$$= \frac{\Gamma(\alpha_{n+2}-\alpha_\sigma)\Gamma(\rho_{n+2}+1-\rho_\tau)}{\Gamma(\rho_{n+2}-\alpha_\sigma)\Gamma(\alpha_{n+2}+1-\rho_\tau)} a_{\tau\sigma}^{n+1}$$

skutkiem tego w wyznaczniku (11) dadzą się wyłączyć z wierszów poziomych następujące czynniki:

$$\frac{\Gamma(\rho_{n+2}+1-\rho_1)}{\Gamma(\alpha_{n+2}+1-\rho_1)}, \frac{\Gamma(\rho_{n+2}+1-\rho_2)}{\Gamma(\alpha_{n+2}+1-\rho_2)}, \cdots \frac{\Gamma(\rho_{n+2}+1-\rho_{n+1})}{\Gamma(\alpha_{n+2}+1-\rho_{n+1})},$$

a z wierszów pionowych następujące czynniki:

$$\frac{\Gamma(\alpha_{n+2}-\alpha_1)}{\Gamma(\rho_{n+2}-\alpha_1)}, \frac{\Gamma(\alpha_{n+2}-\alpha_2)}{\Gamma(\rho_{n+2}-\alpha_2)}, \cdots \frac{\Gamma(\alpha_{n+2}-\alpha_{n+1})}{\Gamma(\rho_{n+2}-\alpha_{n+1})},$$

a gdy to uczynimy, to dostaniemy:

$$A_{n+2,n+2}^{(n+2)} = \prod_{\mu=1}^{n+1} \frac{(\rho_{n+2}+1-\rho_\mu)}{(\alpha_{n+2}+1-\alpha_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n+1} \frac{\Gamma(\alpha_{n+2}-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_{n+2}-\alpha_\mu)} D^{(n+1)}$$

przy czem:

$$D^{(n+1)} = \begin{vmatrix} a_{11}^{(n+1)}, & a_{12}^{(n+1)} \cdots & a_{1n+1}^{(n+1)} \\ a_{21}^{(n+1)}, & a_{22}^{(n+1)} \cdots & a_{2n+1}^{(n+1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n+1,1}^{(n+1)}, & a_{n+1,2}^{(n+1)} \cdots & a_{n+1,n+1}^{(n+1)} \end{vmatrix}$$

A gdy ostatnie wyrażenie na $A_{n+2,n+1}^{(n+2)}$ porównamy z wyrażeniem (12), to dostaniemy:

$$D^{(n+1)} = e^{-\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n+1}\alpha_\mu + n+1 - \sum_{\mu=1}^{n+1}\rho_\mu\right)} \frac{\prod(\rho_\mu-\rho_\nu)}{\prod(\alpha_\mu-\alpha_\nu)}, \rho_1=1, \mu<\nu, (\mu,\nu=1,2,..n+1)$$

a więc formę (8), co było do udowodnienia.

Mamy zatem następujące podstawienia:
podstawienie:

$$S = \begin{vmatrix} a_{11}, & a_{12}, \cdots & a_{1n} \\ a_{21}, & a_{22}, \cdots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1}, & a_{n2}, \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

służące do wyrażania układu całek $[y_{\sigma r}]$ przez układ $[y_{\infty s}]$

$$S^{-1} = \begin{vmatrix} a'_{11}, a'_{12} \dots a'_{1n} \\ a'_{21}, a'_{22} \dots a'_{2n} \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ a'_{n1}, a'_{n2} \dots a'_{nn} \end{vmatrix}$$

do wyrażania układu całek $[y_{\infty s}]$ przez układ $[y_{\sigma r}]$ do tego dołączają się:

podstawienie

$$\Omega_0 = \begin{vmatrix} 1\ 0 \dots 0 \\ 0\ \varepsilon_2 \dots 0 \\ \cdot\ \cdot \dots \cdot \\ 0\ 0 \dots \varepsilon_1 \end{vmatrix}, \quad \varepsilon_r = e^{2\pi i(1-\rho r)},$$

któremu ulega układ całek $[y_{\sigma r}]$ przy jednokrotnem okrążeniu punktu $x = o$, i

$$\Omega_\infty = \begin{vmatrix} \varepsilon'_1\ 0 \dots 0 \\ 0\ \varepsilon'_2 \dots 0 \\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ 0\ 0 \dots \varepsilon'_n \end{vmatrix}, \quad \varepsilon'_s = e^{2\pi i \alpha_s},$$

któremu ulega układ całek $[y_{\infty s}]$ przy jednokrotnem okrążeniu punktu $x = \infty$.

Wreszcie przetworzenia tych podstawień:

$$S\,\Omega_\infty\,S^{-1},$$

któremu ulega układ $[y_{\sigma r}]$ przy jednokrotnem okrążeniu punktu $x = \infty$, i

$$S^{-1}\Omega_0 S,$$

któremu ulega układ $[y_{\infty s}]$ przy jednokrotnem okrążeniu punktu $x=0$.

Przez złożenia i powtórzenia podstawień Ω_0 i $S\Omega_\infty S^{-1}$ dostajemy wartości wszystkich gałęzi układu funkcyj wielowartościowych $[y_{\sigma r}]$, a przez złożenia i powtórzenia podstawień Ω_∞ i $S^{-1}\Omega_0 S$ dostajemy wartości wszystkich gałęzi układu funkcyi wielowartościowych $[y_{\infty s}]$.

Okrążanie punktu $x=1$, w którym całki równania różniczkowego (A) nie przedstawiają się jako tak proste elementa jak w punktach $x=0$ i $x=\infty$, odpada jako zbyteczne, albowiem może być zastąpione przez kolejne okrążenie punku $x=0$ i $x=\infty$ w kierunku przeciwnym, i żadnych nowych gałęzi nie dostarczy.

Równanie wyznaczające, należące do punktu osobliwego $x=1$ równania różniczkowego (A), jest

$$k(k-1)\ldots(k-n+2)(k-n+1+a_1-r_1)=$$
$$=k(k-1)\ldots(k+\alpha_1+\alpha_2+\ldots+\alpha_n-\rho_2-\rho_3-\ldots-\rho_n)=0$$

Całki szczególne równania różniczkowego (A) z otoczenia punktu $x=1$ należą do wykładników $0,1,\ldots n-2$ i

$$\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu,$$

i przedstawiają się szeregami:

$$y_{1t}=(1-x)^{t-1}\mathfrak{P}_t(1-x), \qquad t=1,2,\ldots n-1$$

$$\text{i } y_{1n}=(1-x)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\mathfrak{P}_n(1-x)$$

przy czem $\mathfrak{P}(1-x)$ są szeregi potęgowe argumentu $(1-x)$ o wyrazie wolnym nieznikającym.

Jak widzimy, wszystkie całki szczególne równania różniczkowego (A) z otoczenia punktu $x=1$, z wyjątkiem ostatniej, są w punkcie $x=1$ zawsze skończone, a przy okrążaniu punktu $x=1$ nie zmieniają swej wartości.

Położmy:

$$y=(1-x)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}z$$

i wstawmy to w równanie różniczkowe (A), to przez to nie zmieni się równanie wyznaczające, należące do punktu $x=0$.

Możemy więc elementa całek (1) z otoczenia punktu $x=0$ przedstawić także w następującej postaci:

$$(1)' \qquad y_{0r}=x^{1-\rho_r}(1-x)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\mathfrak{P}_{0r}(x),\ r=1,2,\ldots n$$

Spółczynniki $c_{0r}, c_{1r}, c_{2r}\ldots$ dostaniemy przez porównanie elementów całek (1)′ z elementami (1).

Dostaniemy bowiem:

$$\mathfrak{P}_{0r}(x)=(1-x)^{-\left(\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu\right)}F(\alpha_1+1-\rho_r,\alpha_2+1-\rho_r,\ldots\alpha_n+1-\rho_r;$$
$$2-\rho_r;\ldots\rho_n+1-\rho_r;x)$$

czyli:

$$\sum_{\lambda=0}^{\infty} c_{\lambda,r} x^{\lambda} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\left| \sum_{\mu=s}^{n} \rho_{\mu} - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_{\mu} \right|_{\lambda} x^{\lambda}}{|1|_{\lambda}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_{\mu}+1-\rho_r|_{\lambda} x^{\lambda}}{|\rho_{\mu}+1-\rho_r|_{\lambda}}$$

a stąd:

$$c_{\lambda,r} = \sum_{\nu=0}^{\lambda} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_{\mu}+1-\rho_r|_{\lambda-\nu}}{|\rho_{\mu}+1-\rho_r|_{\lambda-\nu}} \frac{\left| \sum_{\mu=s}^{n} \rho_{\mu} - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_{\mu} \right|_{\nu}}{|1|_{\nu}}, \quad \rho_1 = 1, \lambda = 0,1,2\ldots$$

Podobnie podstawienie

$$y = \left(1-\frac{1}{x}\right)^{\sum_{\mu=s}^{n} \rho_{\mu} - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_{\mu}} z$$

nie zmieni równania wyznaczającego należącego do punktu $x=\infty$ równania różniczkowego (A). Możemy więc elementa (2) całek równania różniczkowego (A) z otoczenia punktu $x=\infty$ przedstawić także w postaci:

$$(2)' \qquad y_{\infty,s} = x^{-\alpha_s}\left(1-\frac{1}{x}\right)^{\sum_{\mu=s}^{n} \rho_{\mu} - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_{\mu}} \mathfrak{P}_{\infty,s}\left(\frac{1}{x}\right), \rho_1 = 1, s = 1, 2, \ldots n.$$

Przez porównanie elementów całek (2)′ z elementami (2) dostaniemy spółczynniki $c_{0,s}, c_{1,s}, c_{2,s}\ldots$ szeregów potęgowych $\mathfrak{P}_{\infty,s}\left(\frac{1}{x}\right)$ w następującej postaci:

$$c_{\lambda,s} = \sum_{\nu=0}^{\lambda} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_s+1-\rho_{\mu}|_{\lambda-\nu}}{|\alpha_s+1-\alpha_{\mu}|_{\lambda-\nu}} \frac{\left| \sum_{\mu=s}^{n} \rho_{\mu} - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_{\mu} \right|_{\nu}}{|1|_{\nu}}, \quad \rho_1 = 1, \lambda = 0, 1, 2, \ldots.$$

Formy (1)′ i (2)′ elementów całek równania różniczkowego (A) zużytkujemy w dalszym ciągu niniejszej rozprawy.

III.

Jeżeli w równaniu różniczkowem liniowem (A) przyjmiemy $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$. $\alpha_n = \infty$, wówczas równie to zamieni się na równanie:

$$(B)\quad \xi^{n-1}\frac{d^n y}{d\xi^n}+\xi^{n-2}(r_1-\xi)\frac{d^{n-1}y}{d\xi^{n-1}}+\xi^{n-3}(r_2-a'_1\xi)\frac{d^{n-2}y}{d\xi^{n-2}}+\ldots$$

$$\ldots+\xi(r_{n-2}-a'_{n-2}\xi)\frac{d^2y}{d\xi^2}+(r_{n-1}-a'_{n-2}\xi)\frac{dy}{d\xi}-a'_{n-1}y=0$$

Spółczynniki $r_1 r_2 \ldots r_{n-1}$ mają to samo znaczenie, co w równaniu różniczkowem (A), a spółczynniki $a'_1 a'_2 \ldots a'_{n-1}$ są funkcyami symetrycznemi, utworzonemi w taki sam sposób z $n-1$ argumentów $a_1 a_2 \ldots a_{n-1}$, w jaki sposób spółczynniki $r_1 r_2 \ldots r_{n-1}$ utworzone są z $n-1$ argumentów $\rho_2 \rho_3 \ldots \rho_n$.

Przez podstawienie $x=\frac{\xi}{\alpha_n}$, $|\alpha_n|=\infty$, punkta osobliwe $x=1$ i $|x|=\infty$ równania różniczkowego (A) schodzą się w jednym punkcie $|\xi|=\infty$ równania różniczkowego (B). Obszar skończony $|x|<1$ zamienia się na obszar nieskończony $|\xi|<\infty$, obszar jednokrotny $|x|=1$, tworzy teraz ograniczenie nieskończonego obszaru, odpowiadające równaniu $|\xi|=\infty$, wreszcie cały obszar $|x|>1$ ściąga się i znika w obszarze $|\xi|=\infty$.

Elementa całek, które dla równania (A) były zbieżnymi w obszarze $|x|<1$, są teraz zbieżnymi w obszarze $|\xi|<\infty$, a więc bezustannie zbieżnymi; z elementów zaś całek równania (A), zbieżnych w obszarze $|x|>1$, tylko te formy pozostają i teraz zbieżnemi, które były zbieżnemi także i na okręgu koła $|x|=1$. Obszar ich zbieżności jednokrotny, odpowiadający równaniu $\xi=\infty$, znaczy się równaniem $|\xi|=\infty$, i nazywa się punktem w nieskończoności.

Ten cały proces nazywam przekształceniem przez podstawienie $x=\frac{\xi}{\alpha_n}$, $|\alpha_n|=\infty$. Równanie różniczkowe (B) powstaje przez przekształcenie równania różniczkowego (A). Elementa całek równania różniczkowego (B) powstają przez przekształcenie szeregów hypergeometrycznych, które są elementami całek równania (A), więc i funkcye określone elementami całek równania różniczkowego (B) nazywam przekształceniami funkcyj hypergeometrycznych. Równanie różniczkowe (B) posiada dwa punkty osobliwe $\xi=0$ i $x=\infty$. Równanie wyznaczające, należące do punktu $\xi=0$, jest stopnia n^{tego}, a więc całki równania różniczkowego (B) zachowują się w punkcie $\xi=0$ regularnie.

Równanie wyznaczające, należące do punktu $\xi=\infty$, jest

stopnia $n-1$go, a więc punkt $\xi=\infty$ jest punktem nieregularnego zachowania się całek równania różniczkowego (B). Równanie różniczkowe (B) nie należy więc do klasy Fuchsa[1]). Z pomiędzy n całek szczególnych równania różniczkowego (B), należących do punktu $\xi=\infty$, co najwyżej $n-1$ całek może zachowywać się regularnie, a co najmniej jedna całka musi zachowywać się nieregularnie.

Ta jedna całka równania (B), która bezwarunkowo musi zachowywać się nieregularnie w punkcie $\xi=\infty$, przedstawi się w postaci:

$$e^{a\xi}\,\xi^{b}\,\mathfrak{P}\left(\frac{1}{\xi}\right)$$

Wyrażenie ostatnie bez względu na to, czy szereg potęgowy $\mathfrak{P}\left(\frac{1}{\xi}\right)$ jest zbieżny, czy rozbieżny nosi nazwę szeregu normalnego[2]).

---

[1]) Do klasy Fuchsa zaliczają się równania różniczkowe liniowe o spółczynnikach wymiernych, których całki w całym obszarze zmiennej niezależnej zachowują się regularnie, tj. w całym obszarze zmiennej niezależnej są oznaczone, a z miejsc osobliwych zdarzają się tylko miejsca nieskończonościowe i miejsca rozgałęzienia. Jeżeli równanie różniczkowe należy do klasy Fuchsa, natenczas równanie wyznaczające, należące do dowolnego punktu, jest zawsze stopnia równego rzędowi równania różniczkowego. Przeciwnie, gdy stopień m równania wyznaczającego, należącego do pewnego punktu, jest niższy niż rząd n równania różniczkowego, to równanie różniczkowe nie należy już do klasy Fuchsa, całki tego równania różniczkowego zachowują się w tym punkcie wogóle nieregularnie. Całek zachowujących się regularnie jest nie więcej, jak m (stopień równania wyznaczającego) — całek zachowujących się nieregularnie jest nie mniej jak $n-m$ (różnica między rzędem równania różniczkowego a stopniem równania wyznaczającego). Różnicę $n-m$ nazwał L. Thomé wskaźnikiem (index) charakterystycznym. Obacz. Schlesinger, Handbuch der Theorie der linearen Differentialgleichungen. B. I. §§. 40, 62, 91, 92.

[2]) Całki równania różniczkowego liniowego, należącego do miejsca $x=0$, w którem całki zachowują się nieregularnie, przedstawiają się w postaci:

1) $e^{g\left(\frac{1}{x}\right)}x^{r}\,\mathfrak{P}(x)$ względnie $e^{g\left(\frac{1}{x}\right)}x^{r}[\mathfrak{P}_0(x)+\mathfrak{P}_1(x)\log x+\ldots+\mathfrak{P}_k(x)(\log x)^k]$

albo w postaci:

2) $$e^{g\left(\frac{1}{x_\mu^{\frac{1}{\mu}}}\right)}x^{r}\,\mathfrak{P}\left(x^{\frac{1}{\mu}}\right)$$

przyczem g jest funkcyą całkowitą wymierną argumentu $\frac{1}{x}$ względnie $\frac{1}{x_\mu^{\frac{1}{\mu}}}$, a $\mathfrak{P}$

Elementa całek różniczkowego (B), należące do punktu $\xi = 0$, możemy otrzymać przez przekształcenie elementów całek równania (A), należących do punktu $x = 0$, jeżeli położymy $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$, $|\alpha_n| = \infty$.

Mamy tam bowiem:

$$y_{or} = x^{\iota-\rho_r} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_\mu + 1 - \rho_r|_\lambda}{|\rho_\mu + 1 - \rho_r|_\lambda} x^\lambda, \quad \rho_1 = 1,\ r = 1.2 \ldots n; \quad (1)\,\S\,\text{II}$$

a gdy położymy $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$, $\alpha_n = \infty$, to dostaniemy:

$$|\alpha_n + 1 - \rho_r|_\lambda x^\lambda = \frac{\alpha_n^\lambda \xi^\lambda}{\alpha_n^\lambda} = \xi^\lambda, \text{ a więc:}$$

$$y_{or} = \frac{\xi^{\iota-\rho_r}}{\alpha_n^{\iota-\rho_r}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_\mu + 1 - \rho_r|_\lambda \xi^\lambda}{\prod_{\mu=1}^{n} |\rho_\mu + 1 - \rho_r|_\lambda}, \quad \rho_1 = 1,\ r = 1,2 \ldots n,$$

a gdy stały czynnik $\frac{1}{\alpha_n^{\iota-\rho_r}}$ wliczymy do stałej dowolnej, to dostaniemy:

$$y_{or} = \xi^{\iota-\rho_r} F(\alpha_1 + 1 - \rho_r, \alpha_2 + 1 - \rho_r \ldots \alpha_{n-1} + 1 - \rho_r; 2 - \rho_r, \rho_2 + 1 - \rho_r \ldots \rho_n + 1 - \rho_r; \xi) =$$

(1)

$$= \xi^{\iota-\rho_r} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_\mu + 1 - \rho_r|_\lambda \xi^\lambda}{\prod_{\mu=1}^{n} |\rho_\mu + 1 - \rho_r|_\lambda}, \quad \rho_1 = 1,\ r = 1,2 \ldots n.$$

są szeregi potęgowe zbieżne lub rozbieżne. Forma 1) nazywa się szeregiem normalnym, a formę 2) nazwał Poincaré szeregiem anormalnym. Czynnik $e^{g(\frac{1}{x})}$ nazwał Thomé czynnikiem wyznaczającym.

Dla $x = \infty$ mamy szereg normalny $e^{g(x)} x^r \Psi(\frac{1}{x})$, względnie

$$e^{g(x)} x^r \left[\Psi_0(\tfrac{1}{x}) + \Psi_1(\tfrac{1}{x}) log(x) + \ldots + \Psi_k(\tfrac{1}{x}) (log x)^k\right]$$ i szereg anormalny:

$e^{g\left(x^{\frac{1}{\mu}}\right)} x^r \Psi\left(\frac{1}{x^{\frac{1}{\mu}}}\right)$. Obacz: Jan Rajewski. O całkach nieregularnych równań różniczkowych liniowych. Pamiętniki Akad. Umiej. w Krakowie. T. XVII. Schlesinger. Handbuch... T 1. Rozdział 6-ty.

Każda całka y_{or} jest iloczynem czynnika $\xi^{1-\rho_r}$ i szeregu bezustannie zbieżnego. Jeżeli całka y_{or} ma być funkcyą algebraiczną, to przedewszystkiem szereg

$$F(\alpha_1+1-\rho_r, \alpha_2+1-\rho_r; \ldots \alpha_{n-1}+1-\rho_r; 2-\rho_r \ldots \rho_n+1-\rho_r; \xi)$$

musi redukować się do funkcyi całkowitej wymiernej, a to tylko w ten sposób jest możliwe, że jeden z argumentów $\alpha_1+1-\rho_r$, $\alpha_2+1-\rho_r, \ldots \alpha_{n-1}+1-\rho_r$ jest liczbą całkowitą odjemną. Mając do rozporządzenia tylko $n-1$ argumentów $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_{n-1}$, możemy co najwyżej $n-1$ całek szczególnych równania różniczkowego (B) uczynić funkcyami algebraicznemi, a przynajmniej jedna całka równania różniczkowego (B) nie będzie algebraiczną. Niech $y_{01}, y_{02}, \ldots y_{0m}$ $m \leq n-1$ będą funkcyami algebraicznemi, natenczas funkcye te będą tworzyć układ zasadniczy całek równania różniczkowego:

$$\begin{vmatrix} y^{(m)}, & y_{01}^{(m)}, & y_{02}^{(m)}, & \ldots & y_{0m}^{(m)} \\ y^{(m-1)}, & y_{01}^{(m-1)}, & y_{02}^{(m-1)}, & \ldots & y_{0m}^{(m-1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ y & y_{01} & y_{02} & & y_{0m} \end{vmatrix} = 0$$

rzędu m^{tego} o spółczynnikach wymiernych.

Elementa całek równania różniczkowego (B), należące do punktu $\xi = \infty$, dostaniemy przez przekształcenie elementów równania różniczkowego (A) przez podstawienie:

$$x = \frac{\xi}{\alpha_n}, \quad |\alpha_n| = \infty.$$

Mamy tam bowiem:

$$(2) \qquad y_{\infty s} = x^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_s+1-\rho_\mu|_\lambda}{|\alpha_s+1-\alpha_\mu|_\lambda} x^{-\lambda}, \quad \rho_1 = 1, \; s = 1, 2, \ldots n.$$

Położmy tu $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$, $|\alpha_n| = \infty$, to dla $s = 1, 2, \ldots n-1$ dostaniemy:

$$\frac{x^{-\lambda}}{|\alpha_s+1-\alpha_n|_\lambda} = \frac{\xi^{-\lambda}}{\alpha_n^\lambda (-\alpha_n)^\lambda} = \frac{\xi^{-\lambda}}{(-1)^\lambda} = (-\xi)^{-\lambda}$$

a więc:

$$y_{\infty s} = \frac{\xi^{-\alpha_s}}{\alpha_n^{-\alpha_s}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\prod_{\mu=1}^{n} |\alpha_s+1-\rho_\mu|_\lambda (-\xi)^{-\lambda}}{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_s+1-\alpha_\mu|_\lambda}, \quad \rho_1 = 1,\ s = 1,2 \ldots n-1.$$

Dla $s = n$ mamy:

$$y_{\infty n} = \frac{\xi^{-\alpha_n}}{\alpha_n^{-\alpha_n}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{|\alpha_n+1-\rho_\mu|_\lambda}{|\alpha_n+1-\alpha_\mu|_\lambda} \left(\frac{\xi}{\alpha_n}\right)^{-\lambda}$$

lecz:

$$|\alpha_n+1-\rho_\mu|_\lambda = \alpha_n^{\lambda} \prod_{\mu=1}^{n} |\alpha_n+1-\rho_\mu|_\lambda = \alpha_n^{n\lambda}$$

$$|\alpha_n+1-\alpha_n|_\lambda = |1|_\lambda = \lambda!$$

$$|\alpha_n+1-\alpha_\mu|_\lambda = \alpha_n^{\lambda} \prod_{\mu=1}^{n} |\alpha_n+1-\alpha_\mu|_\lambda = \alpha_n^{(n-v)\lambda}\, \lambda!$$

a skutkiem tego:

$$y_{\infty n} = \frac{\xi^{-\alpha_n}}{\alpha_n^{-\alpha_n}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\alpha_n}{\lambda!} \left(\frac{\xi}{\alpha_n}\right)^{-\lambda} = \frac{\xi^{-\alpha_n}}{\alpha_n^{-\alpha_n}} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda!} \frac{\alpha_n^{2}}{\xi} = \frac{\xi^{-\alpha_n}}{\alpha_n^{-\alpha_n}}\, e^{\frac{\alpha_n^2}{\xi}}, \quad |\alpha_n| = \infty$$

n ta całka występuje zatem w postaci nieoznaczonej, i nie da się przedstawić zwykłą formą. Całka ta w punkcie $\xi = \infty$ jest rzeczywiście nieoznaczoną i da się przedstawić tylko w postaci szeregu normalnego z czynnikiem zewnętrznym postaci $e^{\alpha\xi}$. Oznaczymy ją w dalszym ciągu, a tymczasem pozostaje $n-1$ szeregów, które po wliczeniu czynnika stałego $\alpha_n^{\alpha_s}$ do stałej dowolnej otrzymają następującą postać:

$$y_{\infty s} = \xi^{-\alpha_s} F(\alpha_s, \alpha_s+1-\rho_2, \ldots \alpha_s+1-\rho_n; \alpha_s+1-\alpha_1, \ldots \alpha_s+1-\alpha_{n-1}; -\xi^{-1}) =$$

$$= \xi^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\prod_{\mu=1}^{n} |\alpha_s+1-\rho_\mu|_\lambda (-\xi)^{\lambda}}{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_s+1-\alpha_\mu|_\lambda}, \quad \rho_1 = 1,\ s = 1,2,\ldots n-1. \tag{2}$$

Każdy element całki $y_{\infty s}$ jest iloczynem czynnika $\xi^{-\alpha_s}$ i szeregu potęgowego, który, o ile nie redukuje się do funkcyi całkowitej wymiernej, jest zbieżny tylko dla $x = \infty$.

Gdy równanie różniczkowe (B) posiada algebraiczną całkę szczególną, stać się to może tylko w ten sposób, że jeden z argumentów $\alpha_s + 1 - \rho_r$ jest liczbą całkowitą odjemną. Wówczas bowiem jeden z szeregów rozbieżnych redukuje się do iloczynu z czynnika $\xi^{-\alpha_s}$ i funkcyi całkowitej wymiernej. Wówczas także zawsze jedna całka y_∞. i jedna całka $y_{\infty'}$ różnią się od siebie jedynie stałym czynnikiem. Zarazem widoczne, że co najwyżej tych $n-1$ całek (2) mogą być funkcyami algebraicznemi.

Wybierzmy z szeregu rozbieżnego zawartego w y_∞. m wyrazów początkowych i utwórzmy wyrażenie:

$$(3)\qquad (y_\infty) = \xi^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{m} \frac{\prod_{\mu=1}^{n} |\alpha_s + 1 - \rho_\mu|_\lambda}{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_s + 1 - \alpha_\mu|_\lambda} (-\xi)^{-\lambda} = \xi^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{m} c_\lambda (-\xi)^{-\lambda}$$

Wstawmy to wyrażenie w równanie różniczkowe (B), wówczas wszystkie wyrazy w równaniu różniczkowem (B) zniosą się, a pozostanie tylko jeden nie znikający wyraz:

$$(4)\qquad \begin{aligned} &(-1)^m \frac{\prod_{\mu=1}^{n} |\alpha_s + 1 - \rho_\mu|_{m+1} (\xi)^{-(\alpha_s + m + 1)}}{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_s + 1 - \alpha_\mu|_m} = \\ &= (-1)^m \prod_{\mu=1}^{n} (\alpha_s + 1 - \rho_\mu + m) \cdot c_m \xi^{-(\alpha_s + m + 1)}. \end{aligned}$$

Wyraz ten przedstawia błąd, jaki popełniamy, gdy wyrażenie (3) uznamy za całkę równania różniczkowego (B).

Gdy $|\xi| = \infty$, błąd ten dla dowolnej wartości m jest równy zeru. Gdy $|\xi| < \infty$, to w szeregu:

$$1 + c_1 (-\xi)^{-1} + c_2 (-\xi)^{-2} + \ldots + c_\lambda (-\xi)^{-\lambda} + \ldots$$

wartości bezwzględne wyrazów początkowych szeregu są coraz to mniejsze, aż do pewnego wyrazu $c_\lambda (-\xi)^{-\lambda}$, którego wartość bezwzględna jest najmniejsza, po czem rosną. Jeżeli więc w (3) liczbę m wyrazów wybierzemy tak, aby ostatni zatrzymany wyraz $c_m (-\xi)^{-m}$ miał wartość bezwzględną najmniejszą, to i błąd (4) jest w danych warunkach najmniejszy. Błąd ten nawet dla wartości $|\xi|$ nie zbyt wielkich jest bardzo mały. Dlatego do przybliżonego przedstawienia całki równania różniczkowego (B) wystarcza mniej niż m wy-

razów początkowych, a dla bardzo wielkich $|\xi|$ nawet pierwszy wyraz. Łatwo ocenić, że w miarę jak wartość bezwzględna zmiennej ξ zmniejsza się, to coraz bliższy wyraz szeregu ma wartość bezwzględną najmniejszą. Równocześnie błąd rośnie, a więc dokładność zmniejsza się.

n ty element całki równania różniczkowego (B) dostaniemy przez przekształcenie jednego z elementów (2)′ całek równania różniczkowego (A). Mamy tam bowiem:

(2)′ § II
$$y_{\infty n} = x^{-\alpha_n}\left(1-\frac{1}{x}\right)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\mathfrak{P}_{\infty n}\left(\frac{1}{x}\right)$$

czyli:

$$y_{\infty n} = x^{-\alpha_n}(-x)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu - \sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}(1-x)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\mathfrak{P}_{\infty n}\left(\frac{1}{x}\right);$$

a gdy tu położymy $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$, $|\alpha_n| = \infty$, to dostaniemy:

$$(1-x)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu} = \left(1-\frac{\xi}{\alpha_n}\right)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu} = e^{\xi};$$

a więc:

$$y_{\infty n} = \frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu - \sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu - \sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}}\cdot\xi^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu - \sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}\mathfrak{P}_{\infty n}\left(\frac{1}{\xi}\right),$$

a po wliczeniu stałego czynnika:

$$\frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu - \sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu - \sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}}$$

do stałej dowolnej dostaniemy:

(2)′
$$y_{\infty n} = \xi^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu - \sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}e^{\xi}\mathfrak{P}_{\infty n}\left(\frac{1}{\xi}\right);$$

e^{ξ} jest tu „czynnikiem zewnętrzym“ zwanym przez Thomégo czynnikiem wyznaczającym.

Równania (7) § II dające spółczynniki podstawień łączących elementa y_{or} i y_{∞_s} całek równania różniczkowego (A) mogą posłużyć do wyznaczenia spółczynników podstawień łączących elementa y_{or} i y_{∞_s} całek równania różniczkowego (B), jeżeli uwzględnimy, że, gdy położymy $x = \frac{\xi}{\alpha_n}$ i $\alpha_n = \infty$ wówczas y_{or}^{ξ} otrzyma czynnik $\frac{1}{\alpha_n^{1-\rho_r}}$ dla $r = 1, 2 \ldots n$; y_{∞_s} otrzyma czynnik $\alpha_n^{\alpha_s}$ dla $s = 1, 2 \ldots n-1$, wreszcie y_{∞_n} otrzyma czynnik:

$$\frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu}}$$

Położmy więc:

$$y_{or} = \sum_{s=1}^{n} b_{rs}\, y_{\infty_s}, \quad r = 1, 2, \ldots n \tag{5}$$

i

$$y_{\infty_s} = \sum_{r=1}^{n} b'_{sr}\, y_{or}, \quad s = 1, 2, \ldots n. \tag{6}$$

to będzie:

$$b_{rs} = a_{rs}\, \alpha_s^{\alpha_s+1-\rho_r} e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)} \cdot \alpha_s^{\alpha_s+1-\rho_r}$$

$$|\alpha_n| = \infty, \rho_1 = 1, \begin{matrix} r = 1, 2, \ldots n \\ s = 1, 2, \ldots n-1 \end{matrix} \tag{7}$$

$$b_{rn} = a_{rn} \frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu}} = \tag{8}$$

$$= e^{-\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n-1} \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_n)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_n)} \frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu}}$$

$$|\alpha_n| = \infty, \quad \rho_1 = 1, \quad r = 1, 2, \ldots n$$

$$b'_{sr} = a'_{sr} \frac{1}{\alpha_n^{\alpha_s+s-\rho_r}} =$$

$$(9) \quad = e^{\pi i(\alpha_s+s-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_r-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n-1}{}' \frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)} \cdot \frac{1}{\alpha_n^{\alpha_s+s-\rho_r}}$$

$$|\alpha_n| = \infty, \rho_1 = 1, \quad \begin{matrix} r = 1, 2, \dots n \\ s = 1, 2, \dots n-1 \end{matrix}$$

$$(10) \quad b'_{sr} = a'_{sr} \frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n} \rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n}{}' \rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_\mu}} =$$

$$= e^{\pi i(\alpha_n+s-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_r-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_n+1-\rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n-1} \frac{\Gamma(\alpha_n+1-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)} \cdot \frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n} \rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n}{}' \rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n-1} \alpha_\mu}}$$

$$|\alpha_n| = \infty, \rho_1 = 1, r = 1, 2, \dots n.$$

W spółczynnikach podstawień b_{rs} i b'_{sr} $(r, s = 1, 2, \dots n)$ niektóre czynniki zawierają w sobie α_n przy $\alpha_n| = \infty$. Spółczynniki te oznaczamy w ten sposób, że te czynniki, w których znajduje się α_n, obliczymy z osobna, a to na podstawie znanego wzoru:

$$(11) \quad \Gamma(z) = \sqrt{2\pi}\, z^{z-\frac{1}{2}} e^{-z}, \; |z| = \infty$$

i dwóch innych wzorów, które są bezpośredniem następstwem pierwszego:

$$(12) \quad \Gamma(z-p) = \sqrt{2\pi}\, . z^{z-p-\frac{1}{2}} e^{-z}, \; |z| = \infty.$$

i

$$(13) \quad \Gamma(p-z) = \sqrt{2\pi}\, (-1)^{z-p-\frac{1}{2}} z^{p-z-\frac{1}{2}}, \; |z| = \infty.$$

W spółczynniku podstawienia b_{rs} (7) znajduje się czynnik:

$$\frac{\Gamma(\alpha_n-\alpha_s)\; \alpha_n^{\alpha_s+s-\rho_r}}{\Gamma(\alpha_n+1-\rho_r)};$$

czynnik ten obliczymy przy uwzględnieniu (12), i dostaniemy:

$$\frac{\Gamma(\alpha_n-\alpha_s)\; \alpha_n^{\alpha_s+s-\rho_r}}{\Gamma(\alpha_n+1-\rho_r)} = \frac{\sqrt{2\pi}\; \alpha_n^{\alpha_n-\alpha_s-\frac{1}{2}}\; e^{-\alpha_n} . \alpha_n^{\alpha_s+s-\rho_r}}{\sqrt{2\pi}\; \alpha_n^{\alpha_n+s-\rho_r-\frac{1}{2}}\; e^{-\alpha_n}} = 1,$$

a skutkiem tego mamy:

$$b_{rs}=e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\prod_{\mu=1}^{n-1}{}'\frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)},\ \rho_1=1, \tag{7}$$
$$r=1,2,\dots n$$
$$s=1,2,\dots n-1.$$

W spółczynniku podstawienia b_{rn} (8) znajduje się czynnik:

$$e^{-\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_n)}{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\rho_\mu-\alpha_n)}\cdot\frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu}};$$

gdy ten czynnik obliczymy przy uwzględnieniu (13), to dostaniemy:

$$e^{-\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_n)}{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\rho_\mu-\alpha_n)}\cdot\frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'r}}=$$

$$=e^{-\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}\frac{(\sqrt{2\pi})^{n-1}(-1)^{(n-1)(\alpha_n+\frac{1}{2})-\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu}\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu-(n-1)(\alpha_n+\frac{1}{2})}e^{(n-1)\alpha_n}}{(\sqrt{2\pi})^{n-1}(-1)^{(n-1)(\alpha_n+\frac{1}{2})-\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu}\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu-(n-1)(\alpha_n+\frac{1}{2})}e^{(n-1)\alpha_n}}\cdot$$

$$\cdot\frac{(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu}}=$$

$$=e^{-\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}(-1)^{\alpha_n+1-\rho_r}=e^{-\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}\cdot e^{-\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}=1,$$

a więc:

$$b_{rn}=\frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)},\ \rho_1=1, r=1,2,\dots n. \tag{8}$$

W spółczynniku b'_{rr} (9) znajduje się następujący czynnik:

$$e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_n)}{(\Gamma\rho_r-\rho_n)}\cdot\frac{1}{\alpha_n^{\alpha_s+1-\rho_r}},$$

a gdy go obliczymy przy uwzględnieniu (13). to dostaniemy:

$$e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_n)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_n)}\frac{1}{\alpha_n^{\alpha_s+1-\rho_r}}=$$

$$=e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\frac{\sqrt{2\pi}(-1)^{\alpha_n-1-\alpha_s+\frac{1}{2}}\alpha_n^{\alpha_s+1-\alpha_n-\frac{1}{2}}e^{\alpha_n}}{\sqrt{2\pi}(-1)^{\alpha_n-\rho_r+\frac{1}{2}}\alpha_n^{\rho_r-\alpha_n-\frac{1}{2}}e^{\alpha_n}}\cdot\frac{1}{\alpha_n^{\alpha_s+1-\rho_r}}=$$

$$=e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}(-1)^{-(\alpha_s+1-\rho_r)}=e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\cdot e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}=1,$$

a więc będzie:

$$(9)\qquad b'_{sr}=\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\rho_r-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)}\prod_{\mu=1}^{n-1}\frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)};\ \rho_1=1.\ \begin{matrix}r=1,2,\ldots n\\ s=1,2,\ldots n-1.\end{matrix}$$

Wreszcie w spółczynniku b'_{sr} w (10) znajduje się następujący czynnik:

$$e^{\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n-1}(\alpha_n+1-\alpha_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n}{}'(\alpha_n+1-\rho_\mu)}\frac{(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu}};$$

obliczymy go przy uwzględnieniu (12) i dostaniemy:

$$e^{\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n-1}(\alpha_n+1-\alpha_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n}{}'(\alpha_n+1-\rho_\mu)}\cdot\frac{(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu}}=$$

$$=\frac{e^{\pi i(\alpha_n+1-\rho_r)}(\sqrt{2\pi})^{n-1}\alpha_n^{(n-1)(\alpha_n+\frac{1}{2})}-\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu e^{-(n-1)\alpha_n}}{(\sqrt{2\pi})^{n-1}\alpha_n^{(n-1)(\alpha_n+\frac{1}{2})}-\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu\cdot e^{-(n-1)\alpha_n}}\cdot$$

$$\cdot\frac{(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}}{\alpha_n^{\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu}}=(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu}=e^{\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu\right)}$$

a wskutek tego dostaniemy:

$$(10)\quad b'_{sr}=e^{\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n}{}'\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\alpha_\mu\right)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\rho_r-\rho_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)};\ \rho_1=1,\ r=1,2,\ldots n.$$

Mamy zatem następujące związki łączące układ całek $[y_{or}]$ z układem całek $[y_{\infty s}]$:

$$y_{or} = \sum_{s=1}^{n} b_{rs}\, y_{\infty s}, \quad r = 1, 2 \ldots n, \tag{5}$$

przy czem:

$$b_{rs} = e^{-\pi i(\alpha_s + 1 - \rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n-1}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu - \alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu + 1 - \rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu + 1 - \rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu - \alpha_s)}, \quad \rho_1 = 1, \tag{7}$$

$$r = 1, 2 \ldots n$$

$$s = 1, 2 \ldots n-1$$

$$b_{rn} = \frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}' \Gamma(\rho_\mu + 1 - \rho_r)}{\prod_{\mu=1}^{n-1} \Gamma(\alpha_\mu + 1 - \rho_r)}, \quad \rho_1 = 1, \quad r = 1, 2 \ldots n. \tag{8}$$

i

$$y_{\infty s} = \sum_{r=1}^{n} b'_{sr}\, y_{or}, \quad s = 1, 2 \ldots n \tag{6}$$

przy czem:

$$b'_{sr} = \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_r - \rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s + 1 - \rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n-1}{}' \frac{\Gamma(\alpha_s + 1 - \alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r - \alpha_\mu)}, \quad \rho_1 = 1. \quad \begin{matrix} r = 1, 2 \ldots n \\ s = 1, 2 \ldots n-1 \end{matrix} \tag{9}$$

$$b'_{nr} = e^{\pi i \left(\sum_{\mu=1}^{n}{}' \rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n-1} \alpha_\mu \right)} \frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}' \Gamma(\rho_r - \rho_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n-1} \Gamma(\rho_r - \alpha_\mu)}, \quad \rho_1 = 1, \quad r = 1, 2 \ldots n. \tag{10}$$

Przez wnioskowanie z n na $n+1$, znajdziemy na wyznacznik D podstawienia wzór:

$$D = \frac{\prod(\rho_\mu - \rho_\nu),\ \mu < \nu, (\mu, \nu = 1, 2, \ldots n)}{\prod(\alpha_\mu - \alpha_\nu),\ \mu < \nu, (\mu, \nu = 1, 2, \ldots n-1)},$$

a na minory:

$$B_{rs} = (-1)^{r+s} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_r + 1 - \rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s + 1 - \rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n-1} \frac{\Gamma(\alpha_s - \alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r - \alpha_\mu)} \frac{\prod{}'(\rho_\mu - \rho_\nu)}{\prod(\alpha_\mu - \alpha_\nu)},$$

$$\mu < \nu, (\mu, \nu = 1, 2, \ldots n) \qquad \rho_1 = 1$$

$$, \quad r = 1, 2, \ldots n$$

$$\mu < \nu, (\mu, \nu = 1, 2, \ldots n-1) \quad s = 1, 2, \ldots n-1$$

$$B_m = (-1)^{r+n} e^{\pi i \left(\sum_{\mu=1}^{n}{}' \rho_\mu - (n-1) - \sum_{\mu=1}^{n-1} \alpha_\mu \right)} \frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}' \Gamma(\rho_r + 1 - \rho_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n-1} \Gamma(\rho_r - \alpha_\mu)} \cdot$$

$$\prod_{\mu,\nu}{}' (\rho_\mu - \rho_\nu), \mu < \nu, (\mu, \nu = 1, 2, \ldots n) \qquad \rho_1 = 1$$
$$\prod_{\mu,\nu}{}' (\alpha_\mu - \alpha_\nu), \mu < \nu, (\mu, \nu = 1, 2, \ldots n-1) \quad r = 1, 2, \ldots n,$$

a wyrażenie $\frac{B_m}{D}$ daje na b'_{rs} $(r, s = 1, 2, \ldots n)$ formy (9) względnie (10).

Równania (5) mogą posłużyć do obliczenia wartości układu funkcyj $[y_{or}]$ dla bardzo wielkich wartości bezwzględnych zmiennej ξ. Gdy bowiem zmienna ξ przyjmuje wartości bezwzględne bardzo wielkie, wówczas szeregi zawarte w $[y_{or}]$ są trudno zbieżne, a oznaczenie ich wartości wymaga sumowania bardzo wielu wyrazów, tymczasem w szeregach rozbieżnych wystarcza kilka wyrazów a częstokroć jeden wyraz, żeby otrzymać wartość funkcyi bez ujmy dla dokładności. Przytem zauważyć należy, że obliczając wartości $[y_{or}]$, część szeregów rozbieżnych możemy opuścić bez szkody dla dokładności, i że w miarę kierunku, w jakim zmienna ξ zbliża się do wartości nieskończenie wielkiej, inne szeregi mogą być opuszczone.

Żeby rzecz objaśnić, napiszmy równanie (5) w następującej formie:

$$y_{or} = b_{r1} \xi^{-\alpha_1} F_1 + b_{r2} \xi^{-\alpha_2} F_2 + \ldots + b_{r\,n-1} \xi^{-\alpha_{n-1}} F_{n-1} +$$
$$+ b_{rn} \xi^{\sum_{\mu=1}^{n-1} \alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n} \rho_\mu} e^{\xi} \mathfrak{P}_n,$$

przy czem $F_1, F_2 \ldots F_{n-1}$ oznaczają szeregi rozbieżne (2), a $\mathfrak{P}_n$ szereg rozbieżny (2)′.

Niech $\xi = u + vi$ ma wartość bezwzględną bardzo wielką, przy czem niech u będzie bardzo wielkie.

Gdy u ma bardzo wielką wartość dodatną, wtedy:

$$e^{\xi} = e^{u+vi} = e^{u} \cdot e^{vi}$$

ma wartość bezwzględną bardzo wielką, większą niż każda potęga zmiennej ξ. Wtedy możemy wszystkie szeregi rozbieżne, oprócz ostatniego, opuścić i mieć będziemy:

$$y_{or} = b_{rn} \xi^{\sum_{\mu=1}^{n-1} \alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n} \rho_\mu} e^{\xi} \mathfrak{P}_n.$$

Gdy przeciwnie u ma wartość bardzo wielką odjemną, wtedy

$$e^{\xi} = e^{u+vi} = e^{u} . e^{vi}$$

ma wartość bezwzględną bardzo małą i szereg ostatni może być opuszczony. Pozostanie:

$$y_{\sigma} = b_{\sigma 1} \xi^{-\alpha_1} F_1 + b_{\sigma 2} \xi^{-\alpha_2} F_2 + \ldots + b_{\sigma n-1} \xi^{-\alpha_{n-1}} F_{n-1},$$

lecz i w tym związku, gdy wykładniki $-\alpha_1, -\alpha_2 \ldots -\alpha_{n-1}$ nie są jednakowe. pozostaną wyrazy początkowe kilku szeregów lub nawet jednego tylko szeregu.

Związki (6) służą do tego, żeby funkcye $[y_{\infty .}]$, zdefiniowane przez szeregi rozbieżne na miejscu ich nieregularnego zachowania się, zdefiniować także w obszarze ich regularnego zachowania się. Skoro bowiem szeregi rozbieżne dały się wyrazić przez elementa zbieżne, to widocznie określają pewne funkcye — i możemy powiedzieć:

Każdy szereg rozbieżny, który czyni formalnie zadość równaniu różniczkowemu (B) określa pewną funkcyę na miejscu jej nieregularnego zachowania się. Ponieważ szereg rozbieżny analitycznie nie daje się przeprowadzać. przeto żeby funkcyę określoną przez szereg rozbieżny zdefiniować w obszarze jej regularnego zachowania się, należy:

1) Oznaczyć układ zasadniczy elementów całek równania różniczkowego, któremu szereg rozbieżny formalnie czyni zadość, z otoczenia punktu regularnego zachowania się całek.

2) Oznaczyć wszystkie szeregi rozbieżne, należące do punktu nieregularnego zachowania się całek.

3) Oznaczyć podstawienia łączące elementa całek z szeregami rozbieżnymi.

A gdy przy pomocy tych podstawień szereg rozbieżny wyrazimy przez zbieżne elementa całek, to tem samem funkcya zdefiniowania przez szereg rozbieżny na miejscu swego nieregularnego zachowania się, zostanie zdefiniowana także w obszarze swego regularnego zachowania się.

Mamy tu do czynienia z pewnego rodzaju przeprowadzeniem szeregu w przypadku, gdy analityczne przeprowadzanie jest niemożliwe.

IV.

W równaniu różniczkowem (A) połóżmy $x = \rho_n \xi$ i $\rho_n = \infty$, wtedy równanie różniczkowe (A) zamieni się na równanie różniczkowe:

$$(C) \quad \xi^n \frac{d^n y}{d\xi^n} + \xi^{n-2}(a_1 \xi - 1)\frac{d^{n-1} y}{d\xi^{n-1}} + \xi^{n-3}(a_2 \xi - r'_1)\frac{d^{n-2} y}{d\xi^{n-2}} + \ldots$$

$$\ldots + \xi(a_{n-2}\xi - r'_{n-3})\frac{d^2 y}{d\xi^2} + (a_{n-1}\xi - r'_{n-2})\frac{dy}{d\xi} + a_n y = 0.$$

Spółczynniki $a_1, a_2 \ldots a_n$ równania różniczkowego (C) mają to samo znaczenie, co w równaniu różniczkowem (A), a spółczynniki $r'_1, r'_2 \ldots r'_{n-1}$ są funkcyami symetrycznemi w taki sposób utworzonemi z $n-2$ elementów $\rho_2, \rho_3 \ldots \rho_{n-1}$, w jaki sposób spółczynniki $a_1, a_2 \ldots a_{n-1}$ utworzone są z n elementów $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n$.

Przez podstawienie $x = \rho_n \xi$ i $\rho_n = \infty$, punkta osobliwe: $x=0$ i $x=1$ równania różniczkowego (A), schodzą się w jednym punkcie $\xi = 0$ równania różniczkowego (C). Obszar nieskończony $x > 1$ zamienia się na obszar nieskończony $\xi > 0$, obszar jednokrotny $x = 1$ ściąga się w jeden punkt $\xi = 0$, wreszcie obszar skończony $x < 1$ ściąga się i znika w punkcie $\xi = 0$.

Elementa całek równania różniczkowego (A), które były zbieżnymi w obszarze $x > 1$ są teraz zbieżnymi w obszarze $|\xi| > 0$, zaś z elementów całek równania różniczkowego (A), tylko te formy pozostaną zbieżnemi, które były zbieżnemi także na okręgu koła $x = 1$. Obszar zbieżności tych szeregów ogranicza się do jednego punktu $\xi = 0$, a więc szeregi te są szeregami rozbieżnymi. Mamy tu więc przekształcenie równania różniczkowego (A) i całek tego równania przez podstawienie $x = \rho_n \xi$ $\rho_n = \infty$.

Punkt osobliwy $x=0$ jest punktem nieregularnego zachowania się całek równania różniczkowego (C), zaś w punkcie $\xi = \infty$, całki równania różniczkowego (C) zachowują się regularnie.

$n-1$ elementów całek należących do punktu $\xi = 0$ nieregularnego zachowania się całek równania różniczkowego (C) dosta-

niemy przez przekształcenie elementów (1) §. II całek równania różniczkowego (A) z otoczenia punktu $x=0$, gdy położymy $x=\rho_n\xi$ i $|\rho_n|=\infty$.

Mamy tam bowiem:

$$y_{or}=x^{1-\rho_r}\sum_{\lambda=0}^{\infty}\prod_{\mu=1}^{n}\frac{|\alpha_\mu+1-\rho_r|_\lambda x^\lambda}{|\rho_\mu+1-\rho_r|_\lambda}\quad r=1,2\ldots n \qquad (1)\ \S.\ II$$

a gdy położymy $x=\rho_n\xi$, $|\rho_n|=\infty$, to dla $r=1,2\ldots n-1$, będzie

$$\frac{x^\lambda}{|\rho_n+1-\rho_r|_\lambda}=\frac{\rho_n{}^\lambda\xi^\lambda}{\rho_n{}^\lambda}=\xi^\lambda,\ \text{a wskutek tego:}$$

$$y_{or}=\rho_n{}^{1-\rho_r}\xi^{1-\rho_r}\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{\prod_{\mu=1}^{n}|\alpha_\mu+1-\rho_r|_\lambda\,\xi^\lambda}{\prod_{\mu=1}^{n-1}|\rho_\mu+1-\rho_r|_\lambda},$$

a gdy stały czynnik $\rho_n{}^{1-\rho_r}$ wliczymy do stałej dowolnej, to dostaniemy:

$$y_{or}=\xi^{1-\rho_r}F(\alpha_1+1-\rho_r,\alpha_2+1-\rho_r,\ldots\alpha_n+1-\rho_r;2-\rho_r,\ldots\rho_{n-1}+1-\rho_r;\xi)=$$

$$(1)\qquad =\xi^{1-\rho}\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{\prod_{\mu=1}^{n}|\alpha_\mu+1-\rho_r|_\lambda}{\prod_{\mu=1}^{n}|\rho_\mu+1-\rho_r|_\lambda}\xi^\lambda,\ \rho_1=1,\ r=1,2,\ldots n-1.$$

dla $r=n$ wyraz ogólny w y_{on} jest:

$$\prod_{\mu=1}^{n}\frac{|\alpha_\mu+1-\rho_n|_\lambda x^\lambda}{|\rho_\mu+1-\rho_n|_\lambda}=\frac{(-\rho_n)^{n\lambda}\rho_n{}^\lambda\xi^\lambda}{(-\rho^{(n-1)\lambda}|1|_\lambda}=\frac{(-\rho_n^n\xi)^\lambda}{|1|_\lambda},$$

a więc mamy:

$$y_{on}=\rho_n{}^{1-\rho_n}\xi^{1-\rho_n}\sum_{\lambda=0}^{\infty}\frac{(-\rho_n^n\xi)^\lambda}{|1|_\lambda}=\rho_n{}^{1-\rho_n}\xi^{1-\rho_n}e^{-\rho_n^n\xi},\ |\rho_n|=\infty$$

n-ty element całki jest nieoznaczony.

Dostaliśmy więc na całki równania różniczkowego (C), należące do punktu $x=0$, w którym całki tego równania zachowują się nieregularnie, $n-1$ szeregów, które o ile nie redukują się do iloczynu z $\xi^{1-\rho_r}$ i funkcyj całkowitych wymiernych, są szeregami rozbieżnymi. Zarazem jest widoczne, że co najwyżej tych $n-1$ całek mogą być funkcyami algebraicznemi.

n-ty element całki należący do punktu $\xi = 0$ nieregularnego zachowania się całek równania różniczkowego (C), nie da się formalnie przedstawić szeregiem bez czynnika zewnętrznego. Znajdziemy go przez przekształcenie n^{tego} elementu całek równania różniczkowego (A) przedstawionych w formie (1)′ § II. gdy położymy $x = \rho_n \xi$, $|\rho_n| = \infty$.

Mamy tam bowiem:

$$y_{on} = x^{1-\rho_n}(1-x)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\mathfrak{P}_{on}(x) \qquad (1)' \text{ § II}$$

a gdy tu przyjmiemy $x = \rho_n \xi$, $|\rho_n| = \infty$, to dostaniemy:

$$x^{1-\rho_n}(1-x)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu} = \rho_n^{1-\rho_n}\xi^{1-\rho_n}(1-\rho_n\xi)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu} =$$

$$= \rho_n^{1-\rho_n}\xi^{1-\rho_n}(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\rho_n^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\xi^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\left(1-\frac{1}{\rho_n\xi}\right)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}$$

$$= (-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\cdot\xi^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}e^{-\frac{1}{\xi}},$$

a więc:

$$y_{on} = (-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\cdot\xi^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}e^{-\frac{1}{\xi}}\mathfrak{P}_{on}(\xi).$$

A gdy czynnik stały

$$(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\cdot\rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}$$

wliczymy do stałej dowolnej, to dostaniemy:

$$(1)' \qquad y_{on} = \xi^{\sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}e^{-\frac{1}{\xi}}\mathfrak{P}_{on}(\xi).$$

Elementa całek równania różniczkowego (C), należące do punktu $\xi = \infty$, dostaniemy przez przekształcenie z elementów (2) § II całek równania różniczkowego (A), gdy położymy $x = \rho_n$ i $|\rho_n| = \infty$.

Mamy tam

$$y_{\infty s} = x^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \prod_{\mu=1}^{n} \frac{\alpha_s + 1 - \rho_\mu\,|_\lambda}{\alpha_s + 1 - \alpha_\mu\,|_\lambda} x^{-\lambda}\,; \quad \rho_1 = 1,\ s = 1, 2 \ldots n,$$

a gdy tu przyjmiemy $x = \rho_n \xi$ i $|\rho_n| = \infty$, to dostaniemy

$$|\alpha_s + 1 - \rho_n|_\lambda\, x^{-\lambda} = (-\rho_n)^\lambda \cdot \rho_n^{-\lambda} \cdot \xi^{-\lambda} = (-\xi)^{-\lambda},$$ a więc:

$$y_{\infty s} = \rho_n^{-\alpha_s} \xi^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_s + 1 - \rho_\mu\,|_\lambda}{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_s + 1 - \alpha_\mu\,|_\lambda} (-\xi)^{-\lambda},$$

a gdy stały czynnik $\rho_n^{-\alpha_s}$ wliczymy do stałej dowolnej, to dostaniemy:

$$y_{\infty s} =$$

$$= \xi^{-\alpha_s} F(\alpha_s, \alpha_s + 1 - \rho_2 \ldots \alpha_s + 1 - \rho_n\,;\, \alpha_s + 1 - \alpha_1, \alpha_s + 1 - \alpha_2 \ldots \alpha_s + 1 - \alpha_n\,;\, -\xi^{-1}) =$$

$$= \xi^{-\alpha_s} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\prod_{\mu=1}^{n-1} |\alpha_s + 1 - \rho_\mu\,|_\lambda}{\prod_{\mu=1}^{n} |\alpha_s + 1 - \alpha_\mu\,|_\lambda} (-\xi)^{-\lambda}, \rho_1 = 1, s = 1, 2, \ldots n. \tag{2}$$

Elementa (2) całek równania (C) są zbieżne w całym obszarze zmiennej $|\xi| > 0$.

Spółczynniki podstawień łączących układ elementów $[y_{or}]$ z układem $[y_{\infty s}]$ całek równania różniczkowego (C), dostaniemy ze spółczynników podstawień łączących układ elementów $[y_{or}]$ z układem $[y_{\infty s}]$ całek równania różniczkowego (A), gdy uwzględnimy, że gdy położymy $x = \rho_n \xi$. $|\rho_n| = \infty$ wówczas y_{or} dla $r = 1, 2, \ldots n-1$ otrzyma czynnik $\rho_n^{r-\rho_r}$, y_{on} otrzyma czynnik $(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n} \rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_\mu} \cdot \rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1} \rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n} \alpha_\mu}$, wreszcie $y_{\infty s}$ dla $s = 1, 2, \ldots n$ otrzyma czynnik $\rho_n^{-\alpha_s}$.

Połóżmy więc:

$$y_{or} = \sum_{s=1}^{n} c_{rs} y_{\infty s}, \qquad r = 1, 2 \ldots n \tag{3}$$

i

$$y_{\infty s} = \sum_{r=1}^{n} c'_{sr} y_{or}, \qquad s = 1, 2, \ldots n \tag{4}$$

to spółczynniki podstawień c_{rs}, c'_{sr} przedstawią się w następującej postaci:

$$c_{rs} = a_{rs}\rho_n^{-(\alpha_s+1-\rho_r)} =$$

$$(5)\qquad = e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)} \cdot \rho_n^{-(\alpha_s+1-\rho_r)}$$

$$|\rho_n| = \infty,\ \rho_1 = 1, \quad \begin{matrix} r = 1,2 \ldots n-1 \\ s = 1,2 \ldots n. \end{matrix}$$

$$c_{ns} = a_{ns}(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu - \sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu} \cdot \rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n}{}'_s \alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu} =$$

$$(6)\qquad = e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_n)} \prod_{\mu=1}^{n-1}{}' \frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_n)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)} (-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu - \sum_{\rho=2}^{n}\alpha_\mu} \cdot \rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n}{}'_s \alpha_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu}$$

$$|\rho_n| = \infty,\ \rho_1 = 1,\ s = 1,2 \ldots n.$$

$$c'_{sr} = a'_{sr} \cdot \rho_n^{\alpha_s+1-\rho_r} =$$

$$(7)\qquad = e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\rho_r-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)} \cdot \rho_n^{\alpha_s+1-\rho_r}$$

$$|\rho_n| = \infty,\ \rho_1 = 1, \quad \begin{matrix} r = 1,2 \ldots n-1 \\ s = 1,2 \ldots n \end{matrix}$$

$$c'_{sn} = a'_{sn}(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu} \rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}{}'_s \alpha_\mu} =$$

$$(8)\qquad = e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)} \prod_{\mu=1}^{n-1}{}' \frac{\Gamma(\rho_n-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)} \prod_{\mu=1}^{n}{}' \frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_n-\alpha_\mu)} \cdot$$

$$\cdot (-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu} \cdot \rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu - \sum_{\mu=1}^{n}{}'_s \alpha_\mu},$$

$$|\rho_n| = \infty,\ \rho_1 = 1,\ s = 1,2 \ldots n.$$

Spółczynniki c_{rs} i c'_{sr} zawierające w sobie $|\rho_n| = \infty$, oznaczymy w ten sposób, że czynniki, w których znajduje się ρ_n, obliczymy z osobna przy uwzględnieniu związków:

$$\Gamma(z) = \sqrt{2\pi}\ z^{z-\frac{1}{2}}\ e^{-z},\ |z| = \infty,$$

$$\Gamma(z-p) = \sqrt{2\pi}\ z^{z-p-\frac{1}{2}}\ e^{-z},\ |z| = \infty,$$

$$\Gamma(p-z) = \sqrt{2\pi}\,(-1)^{p-z-\frac{1}{2}} e^{z}\ ,\ |z| = \infty.$$

W spółczynnikach c_{rs} w (5) znajduje się czynnik

$$\frac{\Gamma(\rho_n+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_n-\alpha_s)}\rho_n^{-(\alpha_s+1-\rho_r)}.$$

Wartość tego czynnika przy uwzględnieniu związków (9) jest następująca:

$$\frac{\Gamma(\rho_n+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_n-\alpha_s)}\rho_n^{-(\alpha_s+1-\rho_r)}=\frac{\sqrt{2\pi}\,\rho_n^{\rho_n+1-\rho_r-\frac{1}{2}}}{\sqrt{2\pi}\,\rho_n^{\rho_n-\alpha_s-\frac{1}{2}}}\cdot\frac{e^{-\rho_n}}{e^{-\rho_n}}\cdot\rho_n^{-(\alpha_s+1-\rho_r)}=1,$$

a skutkiem tego dostajemy:

$$c_{rs}=e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\prod_{\mu=s}^{n}{}'\frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)}\prod_{\mu=1}^{n-1}{}'\frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)}\cdot\rho_1\quad 1,$$

$$r=1,2,\ldots n-1$$

$$s=1,2,\ldots n.$$

W spółczynnikach podstawień c_{ns} w (6) znajduje się następujący czynnik:

$$e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_n)}{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\alpha\ +1-\rho_n)}(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}\rho_n^{\sum'_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu}.$$

Czynnik ten przy uwzględnieniu związków (9) wynosi:

$$e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_n)}{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_n)}(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}\rho_n^{\sum'_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu}=$$

$$=e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}\frac{(\sqrt{2\pi})^{n-1}(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu-(n\ 1)(\rho_n+\frac{1}{2})}\rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu-(n-1)(\rho_n+\frac{1}{2})(n-1)\rho_n}e^{\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu}(-1)^{\sum'_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu}\rho_n^{\sum'_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu}}{(\sqrt{2\pi})^{n-1}(-1)^{\sum'_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-(n-1)(\rho_n+\frac{1}{2})}\rho_n^{\sum'_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu-(n-1)(\rho_n+\frac{1}{2})}e^{(n-1)\rho_n}}=$$

$$=e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}(-1)^{\alpha_s+1-\rho_n}=e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}\cdot e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}=1,$$

a więc mamy:

$$c_{ns}=\frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)},\quad \rho_1=1,s=1,2,\ldots n. \tag{6}$$

W spółczynnikach c'_{sr} w (7) znajduje się czynnik

$$e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\frac{\Gamma(\rho_r-\rho_n)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_n)}\rho_n^{\alpha_s+1-\rho_r}.$$

Wartość tego czynnika jest:

$$e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\frac{\Gamma(\rho_r-\rho_n)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_n)}\rho_n^{\alpha_s+1-\rho_r}=$$

$$=e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\frac{\sqrt{2\pi}\cdot(-1)^{\rho_r-\rho_n-\frac{1}{2}}\rho_n^{\rho_r-\rho_n-\frac{1}{2}}\cdot e^{\rho_n}\cdot\rho_n^{\alpha_s+1-\rho_r}}{\sqrt{2\pi}\,(-1)^{\alpha_s+1-\rho_n-\frac{1}{2}}\rho_n^{\alpha_s+1-\rho_n-\frac{1}{2}}\cdot e^{\rho_n}}=$$

$$=e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}(-1)^{-(\alpha_s+1-\rho_r)}=e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\cdot e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}=1,$$

a więc:

$$(7)\qquad c'_{sr}=\prod_{\mu=1}^{n-1}{}'\frac{\Gamma(\rho_r-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)},\ \rho_1=1,\ \begin{matrix}r=1,2,\ldots n-1\\ s=1,2,\ldots n\end{matrix}.$$

Wreszcie w spółczynnikach podstawień c'_{sn} w (8) znajduje się następujący czynnik:

$$e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\rho_n-\rho_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\rho_n-\alpha_\mu)}(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'\alpha_\mu}.$$

Uwzględniając równania (9), znajdziemy na ten czynnik następującą wartość:

$$e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\rho_n-\rho_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\rho_n-\alpha_\mu)}(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'\alpha_\mu}=$$

$$=e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}\frac{(\sqrt{2\pi})^{n-1}\rho_n^{(n-1)(\rho_n-\frac{1}{2})-\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu}\cdot e^{-(n-1)\rho_n}}{(\sqrt{2\pi})^{n-1}\rho_n^{(n-1)(\rho_n-\frac{1}{2})-\sum_{\mu=1}^{n}{}'\alpha_\mu}\cdot e^{-(n-1)\rho_n}}$$

$$\cdot(-1)^{\sum_{\mu=2}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu}\cdot\rho_n^{\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'\alpha_\mu}=$$

$$= e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}(-1)^{\sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu} = e^{\pi i(\alpha_s+1-\rho_n)}\cdot e^{\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}\alpha_\mu\right)} =$$

$$= e^{\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'_s\alpha_\mu\right)},$$

a więc:

$$c'_{sn} = e^{\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'_s\alpha_\mu\right)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)},\quad \rho_1=1, s=1,2,\ldots n. \tag{8}$$

Mamy zatem następujące związki łączące układ elementów $[y_{or}]$ z układem $[y_{\infty s}]$:

$$y_{or} = \sum_{s=1}^{n} c_{rs}\, y_{\infty s},\quad r=1,2\ldots n. \tag{3}$$

przy czem:

$$c_{rs} = e^{-\pi i(\alpha_s+1-\rho_r)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\Gamma(\alpha_\mu+1-\rho_r)}\prod_{\mu=1}^{n-1}{}'\frac{\Gamma(\rho_\mu+1-\rho_r)}{\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)},$$
$$\rho_1=1,\quad \begin{matrix} r=1,2\ldots n-1. \\ s=1,2\ldots n. \end{matrix} \tag{5}$$

$$c_{ns} = \frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\alpha_\mu-\alpha_s)}{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\rho_\mu-\alpha_s)},\quad \rho_1=1,\ s=1,2\ldots n, \tag{6}$$

i

$$y_{\infty s} = \sum_{r=1}^{n} c'_{sr}\, y_{or},\quad s=1,2\ldots n. \tag{4}$$

przy czem:

$$c'_{sr} = \prod_{\mu=1}^{n-1}\frac{\Gamma(\rho_r-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)},\ \rho_1=1,\ \begin{matrix} r=1,2\ldots n-1. \\ s=1.2\ldots n. \end{matrix} \tag{7}$$

$$c'_{sn} = e^{\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n-1}\rho_\mu-\sum_{\mu=1}^{n}{}'_s\alpha_\mu\right)}\frac{\prod_{\mu=1}^{n}{}'\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n-1}\Gamma(\alpha_s+1-\alpha_\mu)},\quad \rho_1=1,\ s=1,2\ldots n. \tag{8}$$

Wyznacznik podstawienia (3) jest:

$$D=\frac{\prod(\rho_\mu-\rho_\nu),\mu<\nu,(\mu,\nu=1,2,\dots n-1)}{\prod(\alpha_\mu-\alpha_\nu),\mu<\nu,(\mu,\nu=1,2,\dots n)},$$

a jego minory:

$$C_{rs}=(-1)^{r+s}\prod_{\mu=1}^{n-1}{}'\frac{\Gamma(\rho_r+1-\rho_\mu)}{\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_\mu)}{\Gamma(\rho_r-\alpha_\mu)}\frac{\prod'(\rho_\mu-\rho_\nu)}{\prod'(\alpha_\mu-\alpha_\nu)},$$

$$\begin{matrix}\mu<\nu,(\mu,\nu=1,2,\dots n-1)\\ \mu<\nu,(\mu,\nu=1,2,\dots n)\end{matrix},\ \rho_1=1,\quad \begin{matrix}r=1,2,\dots n-1\\ s=1,2,\dots n.\end{matrix}$$

$$C_{ns}=(-1)^{n+s}e^{-\pi i\left(\sum_{\mu=1}^{n}{}'\alpha_\mu+n-1-\sum_{\mu=1}^{n-1}{}'\rho_\mu\right)}\prod_{\mu=1}^{n}{}'\frac{\Gamma(\alpha_s-\alpha_\mu)}{\prod_{\mu=1}^{n-1}{}'\Gamma(\alpha_s+1-\rho_\mu)}\cdot$$

$$\cdot\frac{\prod(\rho_\mu-\rho_\nu),\mu<\nu,(\mu,\nu=1,2,\dots n-1)}{\prod'(\alpha_\mu-\alpha_\nu),\mu<\nu,(\mu,\nu=1,2,\dots n)},\ s=1,2\dots n,$$

a wzór $\frac{C_{rs}}{D}$ daje na c'_{sr} formy (7) względnie (8).

Związki (3) służą do tego, ażeby funkcye $y_{\sigma r}$ zdefiniowane na miejscu ich nieregularnego zachowania się przez szeregi rozbieżne, zdefiniować w obszarze ich regularnego zachowania się. Związki (4) przedstawiają zachowanie się funkcyi y_∞, na miejscu $(x=0)$ ich nieregularnego zachowania się; oprócz tego mogą posłużyć do przybliżonego oznaczenia wartości tych funkcyj na miejscach bliskich punktu $(x=0)$ ich nieregularnego zachowania się.